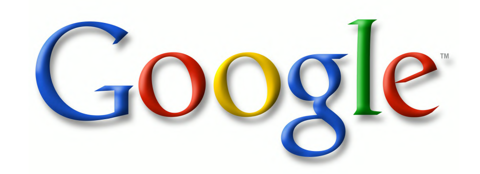
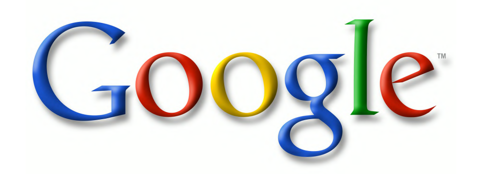





378

WÜLLNER-FESTSCHRIFT



A. Wüllner.

Verlag von B.G.Teubner

Hel.Giesecke u.Devrient

FESTSCHRIFT

ADOLPH WÜLLNER

GEWIDMET

ZUM SIEBZIGSTEN GEBURTSTAGE

13. JUNI 1905

VON DER KÖNIGL. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU AACHEN,
IHREN FRÜHEREN UND JETZIGEN MITGLIEDERN

MIT DEM BILDNIS A. WÜLLNERS IN HELIOGRAVÜRE,
8 TAFELN UND 91 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG
DRUCK UND VERLAG VON B. G. TEUBNER
1905

die wie alle, welche mit Ihnen zusammen arbeiten durften, in der aufrichtigsten Verehrung und Dankbarkeit an Ihnen hängen.

Die Königliche Unterrichtsverwaltung hat in dankenswerter Weise die Herausgabe der Festschrift unterstützt; der Teubnersche Verlag bewährte auch diesmal seine stets bewiesene Leistungsfähigkeit und Opferfreudigkeit.

Aachen, den 13. Juni 1905.

Im Auftrage der Mitarbeiter

W. Borchers
als Rektor

A. Hagenbach und A. Sommerfeld
als Schriftleiter.

Inhaltsverzeichnis.

Über die Energie der Kathodenstrahlen im Verhältnis zur Energie der Röntgen- und Sekundärstrahlen.

Von

W. Wien, Würzburg.

Die Energie der Röntgenstrahlen ist zuerst von Dorn[1]), später von Rutherford[2]) und Schöps[3]) bestimmt worden, Leininger[4]) vermochte dagegen keine Wärmewirkung zu beobachten. Um diese Versuche aufzuklären, unternahm ich die Bestimmung der Wärmewirkung der Röntgenstrahlen im Verhältnis zur Energie der erzeugenden Kathodenstrahlen, zumal sich hieraus Schlüsse auf die Impulsbreite der Röntgenstrahlen ziehen lassen. Schließlich untersuchte ich auch die Energie der wieder von den Röntgenstrahlen erzeugten Sekundärstrahlen, die sich freilich nur indirekt bestimmen läßt unter der Voraussetzung, daß es Kathodenstrahlen sind und unter Benutzung der von Dorn angegebenen Werte der Geschwindigkeit.

Ich hielt es für zweckmäßig, zwei voneinander unabhängige Methoden zur Bestimmung der Wärmewirkung zu benutzen, und wandte sowohl das Bolometer als die Thermosäule an. Rutherford erhebt zwar Bedenken gegen die Verwendung der letzteren, indem er meint, daß die Wärmeabgabe aus dem Innern der Thermosäule, wo die Röntgenstrahlen absorbiert werden, in anderer Weise erfolgen müsse als die Ableitung

---

1) Wied. Ann. 63, S. 160, 1897. 2) Phys. Zeitschr. 2, S. 53, 1900.
3) Inauguraldiss. Halle, 1899.
4) Phys. Zeitschr. 2, S. 691, 1900.

der oberflächlich zur Eichung absorbierten Wärmestrahlen. Mir hat diese Meinung nicht eingeleuchtet, da die Absorption der Röntgenstrahlen in Metallen auch nicht in der Nähe der Oberfläche geschieht und die Empfindlichkeit der von mir benutzten Thermosäule, die aus 30 aneinander gefügten Antimon-Wismutelementen bestand, in Luft genau so groß war wie im hohen Vakuum. Zu dem Zweck bestrahlte ich die in eine weite Glasröhre geschlossene Thermosäule mit einer Glühlampe, einmal wenn Luft in der Röhre, dann wenn ein hohes Vakuum erzeugt wurde. Die Galvanometerausschläge waren dieselben. Es geht hieraus hervor, daß die Luftleitung, an die man für die Oberflächenabgabe der Wärme zuerst denken müßte, keine Rolle spielt. Schließlich hat sich dann auch gezeigt, daß die Ergebnisse mit dem Bolometer mit denen, welche die Thermosäule gab, so weit übereinstimmten, als man erwarten kann.

Eine wesentliche Unsicherheit in der Energiemessung der Röntgenstrahlen liegt darin, daß man nicht die freie Strahlung ohne absorbierende Schicht beobachten kann. Ich habe mir viel erfolglose Mühe gegeben, diese Unsicherheit wenigstens herabzudrücken. Deshalb versuchte ich anfangs die Thermosäule in eine Röhre zu schieben, die mit zwei hintereinander befindlichen Aluminiumfenstern versehen war, und die Röhre ins Innere der Röntgenröhre zu bringen. Es scheiterte dies aber daran, daß es unmöglich war, die Thermosäule gegen die starke Wärmeentwicklung in der Röhre zu schützen. Auch Versuche, die Röntgenstrahlen durch Aluminiumfenster anstatt durch die Röhrenwand gehen zu lassen, führten zu keinem Ergebnis, weil sich solche größere Fenster nicht wohl ohne Kitt anbringen lassen und dieser die notwendige Konstanz des Vakuums zu sehr beeinträchtigt.

Ich war daher gezwungen zur Benutzung einer gewöhnlichen Röntgenröhre zurückzukehren und die Absorption der Wand besonders zu bestimmen, wobei allerdings die selektive Absorption außer acht gelassen werden mußte. Die Bestimmung der Energie der erzeugenden Kathodenstrahlen geschah kalorimetrisch. Benutzt wurde eine Röhre von Müller in

Hamburg, wo die Antikathode eine Glasröhre mit eingeschmolzenem Platinboden ist. Diese Röhre diente als Kalorimetergefäß, das immer bis zu einer Marke mit Wasser gefüllt wurde. Die Temperaturerhöhung in fünf Minuten wurde an einem eingesenkten Thermometer beobachtet. Die dieser Temperaturerhöhung entsprechenden Kalorien wurden gefunden, indem eine gleiche durch einen galvanischen Strom hervorgerufen wurde, der durch eine eingesenkte Spule floß und dessen Wattverbrauch bestimmt wurde.

Die Müllersche Röhre besitzt eine leidlich funktionierende Vorrichtung zur Regulierung des Vakuums, indem in einem Nebenrohr Kathodenstrahlen auf einem imprägnierten Glimmerplättchen Gas entwickeln. Die Spannung wurde während der Versuche konstant auf 58 700 Volt gehalten, was durch eine Funkenstrecke mit Kugeln von 6 cm Radius kontrolliert wurde.

Die Thermosäule sowohl wie das Bolometer befanden sich in einem Zinkkasten, der eine große Öffnung zum Hindurchlassen der Röntgenstrahlen hatte. Diese Öffnung wurde durch dünnes Aluminiumblech von 0,03 mm Dicke geschlossen. Um alle Wärmewirkungen sicher auszuschließen, wurde noch ein zweites Aluminiumblatt eingeschoben. Dann zeigte ein auf mehrere hundert Grad erhitztes, geschwärztes Metallblech, das an der Stelle der Röntgenröhre sich befand, keine Einwirkung auf die Strahlungsmesser.

Als Galvanometer diente ein Siemenssches astatisches Glockengalvanometer von ca. 6 Ohm Widerstand, das gewöhnlich auf einer Empfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-9}$ Amp. pro Skalenteil gehalten wurde und dabei tagelang konstante Empfindlichkeit und auch guten Nullpunkt hielt. Obwohl dieses Instrument den du Bois-Rubensschen und Paschenschen an Empfindlichkeit etwas unterlegen ist, so ist es doch viel unempfindlicher gegen Störungen aller Art und daher in den modernen Laboratorien sehr am Platze, zumal die anderen Galvanometer selten bei einer höheren Empfindlichkeit benutzt werden.

Bei dieser Empfindlichkeit gab die Thermosäule, deren Fläche 1,4 qcm betrug, einen Ausschlag von 30—40 mm durch die Einwirkung der Röntgenstrahlen. Nicht viel größer war der Ausschlag des Bolometers, obwohl seine Fläche 225 qcm betrug. Das letztere konnte, sollte der Nullpunkt konstant bleiben, nur mit schwachem Strome benutzt werden.

Die Röntgenröhre wurde mit einem 40 cm-Induktorium und Turbinenunterbrecher betrieben. Die Zahl der Unterbrechungen betrug 32 in der Sekunde.

Das Bolometer war nach Art der Lummer-Kurlbaumschen Flächenbolometer aus 0,03 mm dickem und 5 mm breitem Platinblech hergestellt, bei dem zwei Zweige der Wheatstoneschen Brücke bestrahlt werden. Die Streifen sind so angeordnet, daß die Streifen des einen Zweiges die Lücken des anderen decken. Die beiden anderen Widerstände mußten aus ebensolchem Blech in gleichen Abmessungen hergestellt werden, weil sich sonst der Nullpunkt nicht konstant hielt. Geeicht wurden sowohl Bolometer als Thermosäule durch die Strahlung eines schwarzen Körpers von 100°. Bei einer Empfindlichkeit von $1{,}9 \cdot 10^{-9}$ Amp. des Galvanometers entsprach einem Skalenteil

$$5{,}4 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Gr. Kal.}}{\text{sec}} \text{ pro qcm}$$

aufgefallene Strahlung der Thermosäule.

Bei der Röntgenröhre betrug die Entfernung des Zentrums der Antikathode von der Thermosäule 13,5 cm.

Die Messung wurde so gemacht, daß eine Bleiplatte zwischen Röntgenröhre und Thermosäule geschoben wurde. Es wurde die Ablenkung am Galvanometer beobachtet, die beim Fortziehen der Bleiplatte eintrat.

Eine Beobachtungsreihe ergab die folgenden Werte.

Die Zahlen bedeuten, wenn r die Entfernung von der Antikathode bedeutet,

$$\frac{2\pi r^2 \times \text{Skalenteil der Röntgenstrahlung}}{\text{Temperaturerhöhung im Kalorimeter}}$$

bei einer Empfindlichkeit

$$\frac{188}{288} \cdot 1{,}9 \cdot 10^{-9} \text{ Amp.}$$

10,0
10,4
8,8
8,6
8,7
9,3

Andere Reihen ergaben nur wenig abweichende Werte.

Unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit der Thermosäule und des Galvanometers ergibt sich, da die Temperaturerhöhung durch die Kathodenstrahlen um 1° in fünf Minuten

$$0{,}103 \frac{\text{Gr. Kal.}}{\text{sec}}$$

entsprach, für die

$$\frac{\text{Energie der Röntgenstrahlen}}{\text{Energie der Kathodenstrahlen}} = 9{,}17 \cdot 10^{-4} = \frac{E_r}{E_k}.$$

Streng genommen wird bei der Wärmewirkung $E_k - E_r$ gemessen, doch ist eben E_r gegen E_k zu vernachlässigen.

Hier ist noch die Korrektur für die Absorption in der Röhrenwand anzubringen.

Die Absorption in der Röhrenwand wurde nach zwei Methoden bestimmt. Erstens wurde ein Stück Glas von einer ähnlichen Röhre vor die Thermosäule geschoben und die Verringerung des Ausschlags beobachtet.

Dann wurden durch eine andere Röhre von nahe gleicher Spannung Röntgenstrahlen erzeugt, die auf einer im Vakuum befindlichen Platte Sekundärstrahlen erzeugten.

Es wurde nun die gewöhnlich benutzte Röntgenröhre vor die Sekundärröhre geschoben und die Verringerung der erzeugten Sekundärstrahlung gemessen, worauf wir weiter unten noch näher eingehen werden. Hier erfolgt die Absorption der Röntgenstrahlen in beiden Glaswänden der Röhre und sie wurde unter Voraussetzung homogener Strahlung auf eine Glaswand reduziert.

Die so gewonnenen Resultate stimmten bis auf wenige Prozent mit den nach ersterer Methode erhaltenen überein. Hiernach gehen 68 % der Röntgenstrahlen durch die eine Wand der Röntgenröhre. Durch diese Zahl ist der Wert von $\frac{E_r}{E_k}$ zu korrigieren. Wir erhalten so

$$\boxed{\frac{E_r}{E_k} = 1{,}35 \cdot 10^{-3}.}$$

Während bei der Thermosäule alle Röntgenstrahlen absorbiert werden, ist dies beim Bolometer nicht der Fall. Erstens geht ein Teil der Strahlen durch das Platinblech, dann ein weiterer durch die Lücken der nicht genau sich deckenden Streifen. Die Menge Röntgenstrahlen, die durch das Bolometer geht, wurde ebenfalls mit der Sekundärstrahlröhre bestimmt. Bei der großen Ausdehnung der Bolometerfläche wurde die durchgegangene Strahlung an verschiedenen Stellen bestimmt und der Mittelwert genommen.

Es fand sich, daß das Bolometer 24 % im Mittel hindurchläßt. Die bolometrischen Beobachtungen ergaben für

$$\frac{2\pi r^2 \text{ Skalent.}}{\text{Temperaturerh.}} = 7{,}5,$$

wenn die Empfindlichkeit des Galvanometers auf die bei der Thermosäule reduziert war. Hieraus berechnet sich

$$\frac{E_r}{E_k} = 1{,}09 \cdot 10^{-3}.$$

Die Abweichung von dem mit Hilfe der Thermosäule erhaltenen Wert ist nicht größer als die Fehler der einzelnen Beobachtungen, die hauptsächlich durch die Inkonstanz des Unterbrechers bedingt waren.

Trotz der etwas geringeren Empfindlichkeit halte ich die Beobachtungen mit der Thermosäule für die zuverlässigeren, weil die Konstanz des Nullpunktes eine größere war und vor allem die Korrektion wegen der Durchlässigkeit des Bolometers fortfällt.

Die gesamte Energie der Röntgenstrahlen beträgt für

eine Temperaturerhöhung von 10,8° des von den Kathodenstrahlen erwärmten Kalorimeters, also 1,15 $\frac{\text{Gr. Kal.}}{\text{sec}}$ Kathodenstrahlenergie,

$$E_r = 1{,}5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Gr. Kal.}}{\text{sec}},$$

eine Zahl, die mit der von Dorn gefundenen nahe übereinstimmt mit dem Unterschiede, daß hier 32 Unterbrechungen in der Sekunde erfolgten, bei Dorn nur fünf. Den Grund der negativen Ergebnisse von Leininger habe ich nicht mit Sicherheit auffinden können, zumal die von ihm benutzte Röntgenröhre zerstört ist. Das von ihm benutzte Bolometer war dem meinigen ganz ähnlich. Möglicherweise war die Anzahl der Unterbrechungen für die gebrauchte Röhre nicht groß genug.

Die Abhängigkeit der Energie der Röntgenstrahlen von der Spannung und von der Art und Zahl der Unterbrechungen soll der Gegenstand einer besonderen Untersuchung sein.

Da die Röntgenstrahlen an den Körpern, auf die sie treffen, Sekundärstrahlen erzeugen, so schien es mir von Wichtigkeit, auch die Energie dieser zu untersuchen.

Eine einfache Überlegung ergibt, daß diese im Vergleich zur Energie der Röntgenstrahlen nur gering sein kann. Denken wir uns eine große Anzahl dünner Platinfolien aufeinander gelegt und von Röntgenstrahlen durchstrahlt, so werden an allen Sekundärstrahlen erzeugt werden, soweit die Röntgenstrahlen überhaupt eindringen können. Fast alle diese Strahlen werden aber wieder absorbiert, weil ja die Absorption von Kathodenstrahlen viel größer ist als die von Röntgenstrahlen.

Es scheint mir nicht unmöglich zu sein, daß die Absorption der Röntgenstrahlen überhaupt nur indirekt dadurch erfolgt, daß Sekundärstrahlen erzeugt werden. Es erscheint von vornherein nicht ausgeschlossen, daß die Röntgenstrahlen, ebenso wie sie von Elektronen erzeugt werden, nun ihrerseits nur auf Elektronen wirken.

Würde man die Absorptionsgesetze der Kathodenstrahlen und die Eigenschaften der Sekundärstrahlen näher kennen, so

würde sich diese Hypothese prüfen lassen. Denn wenn alle Energie der Röntgenstrahlen in solche von Sekundärstrahlen verwandelt wird, so könnte man die erzeugte Menge Sekundärstrahlen berechnen, sobald man ihre Geschwindigkeit kennen würde. Wenn man nun das Absorptionsgesetz der Sekundärstrahlen ebenfalls kennen würde, so ließe sich berechnen, wie viel der erzeugten Sekundärstrahlen wieder an die Oberfläche gelangt. Diese Menge ließe sich mit der beobachteten vergleichen. Wir wollen eine solche Rechnung anstellen unter der Voraussetzung, daß die in der Tiefe x von der Oberfläche erzeugten Sekundärstrahlen nach dem Gesetz e^{-kx} absorbiert werden. Doch können wir von der Energie der Röntgenstrahlen nur die Hälfte in Ansatz bringen, da jedenfalls ebensoviel Sekundärstrahlen nach vorwärts wie nach rückwärts gehen.

Da jedenfalls nur aus sehr geringer Tiefe Sekundärstrahlen nach außen gelangen können, wird von der Intensität der auffallenden Röntgenstrahlen nur ein kleiner Teil für diese in Betracht kommen. Ist J_r die Intensität der Röntgenstrahlen pro Flächeneinheit, so ist in geringer Tiefe x die Intensität

$$J_r e^{-k_r x} = J_r(1 - k_r x).$$

$J_r k_r x$ ist also die absorbierte Menge Röntgenstrahlen. In der Schicht von der Dicke dx wird also $J_r k_r dx$ in Sekundärstrahlen verwandelt. Davon soll die Hälfte nach rückwärts gehen. Von den zwischen x und $x + dx$ erzeugten Sekundärstrahlen gelangen $e^{-k_k x}$ nach außen; also von dieser Schicht $\frac{J_r}{2} k_r dx e^{-k_k x}$.

Dies ist von 0 bis ∞ zu integrieren. Die Energie der austretenden Sekundärstrahlen ist also

$$\int_0^\infty \cdot \frac{J_r}{2} k_r dx \cdot e^{-k_k x} = \frac{J_r}{2} \frac{k_r}{k_k},$$

also $\frac{J_s}{J_r} = \frac{1}{2} \frac{k_r}{k_k}$, wo im Zähler J_r gegen J_s vernachlässigt ist.

Da das Absorptionsgesetz der Kathodenstrahlen sicher ein ganz anderes ist, so können wir nur eine rohe Annäherung an die Wirklichkeit erwarten.

Die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen ist nach Dorn recht verschieden und infolgedessen ist auch die Absorption, die ja in hohem Maße von der Geschwindigkeit abhängt, unsicher.

Nimmt man nach den Beobachtungen von Seitz[1]) einen Absorptionskoeffizienten $k_k = 225\,000$ für Platin an, der der Geschwindigkeit $6{,}8 \cdot 10^9$ nach Dorn[2]) ungefähr entsprechen würde und für k_r nach Holtsmark 1000, so hätten wir für $\frac{J_s}{J_r} = \frac{1}{500}$.

Die Beobachtungen der Sekundärstrahlen geschahen nach einer ähnlichen Methode, wie die von Holtsmark.[3]) Die auf der Platinplatte aufgefangene positive Elektrizität wurde nach drei verschiedenen Methoden bestimmt. Einmal ging der Strom durch einen hohen Widerstand zur Erde und die stationäre Spannung wurde an einem Elektrometer abgelesen. Dann wurde die Spannung bestimmt, zu welcher ein Plattenkondensator von etwa 10^4 cm in bestimmter Zeit geladen wurde. Endlich wurde die Elektrizitätsmenge nach der von Harms[4]) angegebenen Methode bestimmt. Alle drei Bestimmungen führten zu übereinstimmenden Ergebnissen.

Das Elektrometer war ein Dolezaleksches mit Bernsteinisolation der Quadranten. Von größter Wichtigkeit bei diesen Versuchen ist das Fernhalten der durch Röntgenstrahlen leitend gemachten Luft von allen mit dem Elektrometer verbundenen Metallteilen.

Bei einer Temperaturerhöhung des Kalorimeters von im Mittel 38^0 ergab sich ein Strom von $1 \cdot 10^{-11}$ Amp. Setzen

---

1) W. Seitz, Ann. d. Phys. 6, S. 1. 1901; 12, S. 860, 1903; Phys. Z. 1904, S. 395.

2) Dorn, Jubelband für H. A. Lorentz, 1900.

3) Holtsmark, Ann. d. Phys. 10. S. 522, 1903.

4) Harms, Ann. d. Phys. 10, S. 816, 1903.

wir nach Dorn die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen $6{,}8 \cdot 10^9$, so entspricht das einer Energie von $1{,}24 \frac{\text{Erg.}}{\text{sec}}$ oder $2{,}97 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Gr. Kal.}}{\text{sec}}$.

Andererseits war die Größe des Platinbleches, auf dem die Sekundärstrahlen erzeugt wurden, 42 qcm. Es befand sich in einer Entfernung von 31,8 cm von der Antikathode.

Ferner ist zu berücksichtigen, daß ein Teil der Röntgenstrahlen in der Wand der Sekundärstrahlröhre absorbiert wird. Um diesen Teil zu bestimmen, wurde die Röhre zwischen Thermosäule und Röntgenröhre gebracht. Es ergab sich, daß eine Wand der Röhre 75 % der Strahlen hindurchläßt. Aus diesen Zahlen berechnet sich die Energie der auffallenden Röntgenstrahlen zu $1{,}6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Gr. Kal.}}{\text{sec}}$, so daß das Verhältnis zur Sekundärstrahlung $\frac{E_r}{E_s} = 530$ wird.

Die Übereinstimmung mit dem aus den Absorptionskoeffizienten gefundenen ist natürlich eine rein zufällige, da wir ebensogut den Wert für den Absorptionskoeffizienten der Kathodenstrahlen anders hätten wählen können. Immerhin zeigt sich, daß die Annahme, alle Röntgenstrahlen verwandeln sich in Sekundärstrahlen, vorläufig mit den Tatsachen vereinbar ist.

Wir können den gefundenen Wert für das Verhältnis der Energie der Röntgenstrahlen zu der der Kathodenstrahlen benutzen, um die Impulsbreite der Röntgenstrahlen zu berechnen.[1])

Hierbei treten die Unsicherheiten in den Grundlagen der Elektronentheorie insofern hervor, als es zweifelhaft bleibt, ob man die Gestalt der Elektronen als unabhängig von der Bewegung annehmen soll oder ob man ihnen die Gestalt eines Heavisideschen Ellipsoids, das sich mit der Geschwindigkeit ändert, zuzuweisen hat.

Obwohl die letztere Annahme die größere Wahrscheinlichkeit für sich hat, ist die Theorie für diesen Fall noch nicht

1) Vgl. Larmor, Phil. Mag. (5), 44, S. 503; 1897.

so weit ausgebildet, um die Strahlung eines verzögerten Elektrons für Geschwindigkeiten zu berechnen, die nahe an der Lichtgeschwindigkeit liegen. Die von mir aufgestellte Bedingung, daß $\frac{v}{c\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)}$ klein gegen 1 sei, ist bei den vorliegenden Beobachtungen nicht mehr erfüllt.

Ist dagegen die Gestalt des Elektrons unveränderlich, so ist nach Wiechert[1]) die Bedingung zu erfüllen, daß bei kugelförmiger Gestalt des Elektrons vom Radius R der Bewegungszustand sich in der Zeit $\frac{2R}{c-v}$ durch die Verzögerung j nur wenig ändert, so daß $\frac{2R}{c-v}j$ klein gegen v sein muß, wenn c die Lichtgeschwindigkeit und v die Elektronengeschwindigkeit bezeichnen.

Aus der Formel

$$R = \frac{2}{3} e \cdot \frac{e}{m}$$

berechnet sich, wenn wir für das Elementarquantum nach Thomson $e = 3{,}4 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische $= 1{,}13 \cdot 10^{-20}$ elektromagnetische Einheiten und für $\frac{e}{m} = 1{,}87 \cdot 10^7$ elektromagnetische Einheiten setzen

$$R = 1{,}415 \cdot 10^{-13}\text{ cm}.$$

Es wird sich zeigen, daß bei dieser Kleinheit des Radius die erwähnte Bedingung angenähert erfüllt ist.

Für die Ausstrahlung eines mit der Geschwindigkeit v fliegenden Elektrons, das während dt um jdt in seiner Geschwindigkeit verzögert wird, ist zuerst von Abraham[2]) der Ausdruck abgeleitet

$$\frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3} j^2 \cdot \frac{dt}{k^6},$$

wo $k^2 = 1 - \frac{v^2}{c^2}$ ist.

1) Wiechert, Elektrodyn. Elementargesetze. Jubelband f. H. A. Lorentz, 1900.

2) Abraham, Ann. d. Phys. 10, S. 105, 1903.

Bei gleichförmiger Verzögerung ist

$$l = \frac{j}{2} t^2.$$

Wird das Elektron auf der Strecke l von $v = v_0$ bis auf $v = 0$ verzögerte, so ist $v_0^2 = 2jl$, also

$$dt = \frac{dv}{j} = \frac{dv}{v_0^2} \cdot 2l,$$

so daß wir für die während der ganzen Verzögerung von einem Elektron ausgestrahlte Energie den Wert erhalten

$$\frac{4le^2j^2}{3c^3v_0^2} \int_0^{v_0} \frac{dv}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^3} = \frac{v_0^3 e^2}{24c^3 l} \left\{ \frac{2 + 3k_0^2}{k_0^4} + \frac{3}{2} \frac{c}{v_0} \log \frac{1 + \frac{v_0}{c}}{1 - \frac{v_0}{c}} \right\}$$

$$k_0^2 = 1 - \frac{v_0^2}{c^2}.$$

Die Geschwindigkeit v_0 berechnen wir aus dem bekannten Werte von $\frac{e}{m}$ und der Spannung $V = 58\,700$ Volt.

Die Energie eines Elektrons von der Geschwindigkeit v_0 ist bei Oberflächenladung

$$\frac{e^2}{2R} \left\{ \frac{c}{v_0} \log \frac{1 + \frac{v_0}{c}}{1 - \frac{v_0}{c}} - 1 \right\}.$$

Hiervon ist die Energie des ruhenden Elektrons

$$E = \frac{e^2}{2R}$$

abzuziehen, um die Bewegungsenergie zu erhalten. Diese ist also

$$\frac{e^2}{2R} \left\{ \frac{c}{v_0} \log \frac{1 + \frac{v_0}{c}}{1 - \frac{v_0}{c}} - 2 \right\}$$

gleich der geleisteten Arbeit Ve. Setzen wir für $R = \frac{2}{3} \frac{e \cdot e}{c^2 m}$, so wird

$$\left(\frac{4}{3c^2} V \frac{e}{m} + 2\right) \frac{v_0}{c} = \log \frac{1 + \frac{v_0}{c}}{1 - \frac{v_0}{c}},$$

für den angegebenen Wert von V ergibt sich

$$v_0 = 1{,}38 \cdot 10^{-10} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}.$$

Die Energie der Kathodenstrahlen ist nun, wenn in der Sekunde N Elektronen aufprallen,

$$E_k = NVe, \quad \text{woraus}$$

$$N = \frac{E_k}{Ve}.$$

Die Impulsbreite hängt von der Richtung der ausgesandten Welle ab. Sie ist $\lambda = \frac{2lc}{v}$ in der Richtung senkrecht auf der Bewegungsrichtung des Elektrons. In der der Bewegungsrichtung entgegengesetzten Richtung muß die Rückseite des Impulses noch die Strecke l durchlaufen, so daß die Impulsbreite hier $\frac{2lc}{v} + l = l\left(1 + \frac{2c}{v}\right)$ beträgt. In dieser Richtung ist aber die ausgestrahlte elektromagnetische Energie Null.

Bildet die Richtung der Welle den Winkel α mit der Bewegungsrichtung, so ist die Impulsbreite $l\left(\cos\alpha + \frac{2c}{v}\right)$. Also muß die Strahlung schon bei ganz gleichmäßiger Verzögerung und vollkommen gleichen Geschwindigkeiten aller Elektronen inhomogen sein. Für die Impulsbreite $\lambda = \frac{2lc}{v_0}$ ist

$$\lambda = \frac{E_k}{E_r} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{v_0^2 e}{12c^2} \left\{ \frac{2 + 3k_0^2}{k_0^4} + \frac{3}{2} \frac{c}{v_0} \log \frac{1 + \frac{v_0}{c}}{1 - \frac{v_0}{c}} \right\}.$$

Setzen wir den gefundenen Wert von $\frac{E_k}{E_r}$ ein, so erhalten wir

$$\boxed{\lambda = 2{,}3 \cdot 10^{-10}\ \text{cm}.}$$

Sommerfeld[1]) hat aus den Beobachtungen von Haga und Wind berechnet

1) Sommerfeld, Zeitschr. f. Math. u. Phys. 46, 1902, S. 93; Phys. Zeitschr. 2, N. 4, S. 59.

$$\lambda = 1{,}3 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

also ungefähr 60 mal so groß.

Es mag bemerkt werden, daß die große Abweichung vielleicht auf die Inhomogenität der Strahlen zurückzuführen ist.

Bei den Energiebeobachtungen haben die kürzeren Impulsbreiten die größere Energie, bei den Beugungsversuchen kommen vorzugsweise die langen Impulsbreiten zur Beugung.

Es müßte dann allerdings die Intensität der gebeugten Strahlen außerordentlich viel schwächer sein, als sie sich aus der Beugungstheorie unter Voraussetzung homogener Strahlen ergeben würde.

Potenzreihenentwicklung und Methode der kleinsten Quadrate.

Von

R. Schumann, Aachen.

I. Es sei x ein reelles Argument, $f(x)$ eine durch ihre Eigenschaften bekannte, reelle, analytische Funktion von x. Für die Umgebung eines Punktes $x = a$ wird eine nach Potenzen von $x - a$ fortschreitende Reihe

$$\sum_{0}^{\infty}{}^{\lambda} A_\lambda \cdot (x - a)^\lambda$$

gesucht; die Größen $A_0, A_{+1}, A_{+2}, \cdots$ sind zu bestimmende Parameter.

Nehmen wir die A zunächst als beliebig oder als nicht genau bekannt an, so wird auch die Gleichung

$$f(x) - \sum_{0}^{\infty}{}^{\lambda} A_\lambda \cdot (x - a)^\lambda = 0$$

nicht erfüllt sein; für solche Werte der A, die den wahren Werten nahe liegen, wird sie nahezu erfüllt sein, der Unterschied zwischen f und Σ für den beliebigen Punkt x sei gleich $v(x)$.

Die Methode der kleinsten Quadrate fordert dann, daß die Quadratsumme aller $v(x)$ ein Minimum werde; die Summe ist über sämtliche Punkte zu erstrecken, für die $f(x)$ bekannt ist. Muß auf die Übereinstimmung zwischen f und Σ an verschie-

Für das geschlossene Gebiet $\mathfrak{A}$ lauten die Cauchyschen Sätze für die analytische Funktion F:

$$(2) \quad \begin{aligned} &\int_{\mathfrak{A}} F(z)\,dz = 0, \qquad \int_{\mathfrak{A}} F(z)\,\frac{dz}{z-z_1} = 2i\pi \cdot F(z_1), \\ &\int_{\mathfrak{A}} F(z)\,\frac{dz}{(z-z_1)^{n+1}} = \frac{2i\pi}{n!} \cdot F^{(n)}_{(z_1)}; \qquad \begin{array}{l} i = \sqrt{-1}, \\ n = +1, +2, \cdots \infty. \end{array} \end{aligned}$$

Hiernach verschwinden sämtliche Integrale in der Normalgleichung für A_k, die gesuchten Parameter sind damit zunächst der Berechnung entzogen.

Die genannten Integrale würden von 0 verschiedene Werte nur dann annehmen, wenn die Exponenten k und $\lambda + k$ negativ werden könnten; man erhält brauchbare, nach den Parametern bereits aufgelöste Normalgleichungen, wenn man die gesuchte Potenzreihe in der Form ansetzt:

$$(3) \qquad f(z) = \sum_{-\infty}^{+\infty} {}^{\lambda} A_\lambda \cdot (z - z_1)^\lambda$$

und demgemäß fordert, daß

$$(4) \qquad \delta \int_{\mathfrak{A}} \left[f(z) - \sum_{-\infty}^{+\infty} {}^{\lambda} A_\lambda \cdot (z - z_1)^\lambda \right]^2 dz = 0$$

werde.

Bedeutet hier k einen beliebigen der Werte λ, so erhält man jetzt für A_k die Normalgleichung:

$$0 = 2 \cdot \int_{\mathfrak{A}} f(z) \cdot (z - z_1)^k\,dz - 2 \cdot \sum_{-\infty}^{+\infty} {}^{\lambda} A_\lambda \cdot \int_{\mathfrak{A}} (z - z_1)^{\lambda + k}\,dz.$$

Nach (2) verschwinden sämtliche Integrale unter dem Summenzeichen bis auf dasjenige mit dem Exponenten $\lambda + k = -1$; demnach bleibt:

$$0 = 2 \int_{\mathfrak{A}} f(z) \cdot (z - z_1)^k\,dz - 2 \cdot 2i\pi \cdot A_{-k-1},$$

$$k = -\infty \cdots -2, -1, 0, +1, +2, \cdots +\infty.$$

Das hierin enthaltene Integral verschwindet für

$$k = 0, +1, +2, \cdots;$$

demnach ist:

$$A_{-1} = A_{-2} = \cdots = 0.$$

Setzt man ein: $+l$ für $-k$, so wird für $l = +1, +2, \cdots$

$$0 = 2 \cdot \int_{\mathfrak{A}} f(z) \frac{dz}{(z - z_1)^l} - 2 \cdot 2 i\pi \cdot A_{l-1},$$

mithin nach (2):

$$A_0 = f(z_1), \quad A_{+1} = \frac{1}{1!} \cdot f^{(1)}_{(z_1)}, \cdots \; A_{+l} = \frac{1}{l!} \cdot f^{(l)}_{(z_1)}, \cdots,$$

die der Forderung (4) genügende Reihe ist also die Taylorsche.

Die zwei Rechenoperationen, die zur Bestimmung der Koeffizienten einer Taylorschen Reihe bekanntlich hinreichen, nämlich: „l-malige Differentiation" und „Einsetzen des Wertes 0 für die Veränderliche $z - z_1$" erscheinen auch als notwendig, sobald die eine Forderung (4) aufgestellt ist.

Die durch Variation von A_{+k} erhaltene Form der Normalgleichung:

$$0 = \int_{\mathfrak{A}} \left[f(z) - \sum_{-\infty}^{+\infty} {}^{\lambda} A_{\lambda} \cdot (z - z_1)^{\lambda} \right] \cdot (z - z_1)^k dz$$

deutet dagegen die Kunstgriffe an, die für reelles Argument zur Bestimmung der Koeffizienten einer Fourierschen Reihe führen: „Multiplikation mit dem Faktor, den der gesuchte Koeffizient hat" und „Integration über den ganzen Umfang"[1]).

1) Wer sich, wie der Verfasser, viel mit der Ausgleichung von Beobachtungen, insbesondere mit der Bestimmung der Koeffizienten von Interpolationsformeln zu beschäftigen hat, wird Befriedigung dabei empfinden, daß sich stetige Punktfolgen nach derselben Methode behandeln lassen wie eine Folge einzelner, beobachteter Punkte, was für die Darstellung trigonometrischer Funktionen seit langem bekannt war.

Bei dieser Gelegenheit sei der mathematische Leser um Nachsicht angegangen, falls die vorliegende Aufgabe mehr vom Standpunkte der Ausgleichungsrechnung als von dem der Analysis aus behandelt erscheint.

Es erscheint, wenigstens vom Standpunkte der Ausgleichungsrechnung aus, zunächst auffällig, daß A_{+k} nicht aus jener Normalgleichung hervorgeht, die aus (4) durch Variation von A_{+k} selbst entsteht; ferner daß es nötig ist, die A mit negativem Index mit anzusetzen, während sie selbst verschwinden. Beides erklärt sich, wie mir Herr Sommerfeld mitteilt, aus dem Zusammenhang der Potenzreihenentwicklung mit derjenigen der Fourierschen Reihen. —

Stellt man an die gesuchten Parameter der Reihe (3) die Forderung:

$$(5) \qquad \delta \int_{\mathfrak{A}} \left[f(z) - \sum_{-\infty}^{+\infty} {}^{\lambda} A_\lambda \cdot (z - z_1)^\lambda \right]^2 dz = 0,$$

so ergeben sich für die A_λ Normalgleichungen, von denen jede die sämtlichen A enthält. Die Gleichungen werden durch Einsetzen der Koeffizienten der Taylorschen Reihe befriedigt, es bleibt noch der Nachweis der Unmöglichkeit anderer Lösungen.

III. Die komplexe Veränderliche z sei der Gleichung unterworfen:

$$(6) \qquad z = \alpha + (\beta - \beta_1) \cdot \varphi(z),$$

die bekanntlich den Ausgang für die Lagrangesche Reihenentwicklung bildet; α und $\beta - \beta_1$ sind gegebene Parameter, $\varphi(z)$ ist eine gegebene analytische Funktion. Nebenbei sei bemerkt, daß, wenn man (6) in der Form schreibt:

$$\frac{1}{\beta - \beta_1} = \frac{\varphi(z)}{z - \alpha},$$

schon eine gewisse Beziehung zu der Funktion unterm Integral im zweiten Cauchyschen Satze (2) hervortritt.

Es soll z in eine Reihe:

$$z = \sum {}^{\lambda} A_\lambda \cdot (\beta - \beta_1)^\lambda$$

entwickelt werden. Stellt man die Forderung:

$$(7) \qquad \delta \int_{\mathfrak{A}} \left[z - \sum_{-\infty}^{+\infty} {}^{\lambda} A_\lambda \cdot (\beta - \beta_1)^\lambda \right]^2 d\beta = 0,$$

so erhält man nach (2) die Normalgleichungen:

$$0 = \int_{\mathfrak{A}} z \cdot (\beta - \beta_1)^k d\beta - A_{-k-1} \cdot 2i\pi,$$

$$k = -\infty, \cdots -2, -1, 0, +1, +2, \cdots + \infty.$$

Da die Integrale für $k = 0, +1, +2 \cdots$ verschwinden, so folgt zunächst:

$$A_{-1} = A_{-2} = \cdots = 0.$$

Vertauscht man wieder $-k$ mit $+l$, so wird zunächst:

$$0 = \int_{\mathfrak{A}} z \cdot \left(\frac{1}{\beta - \beta_1}\right)^l d\beta - A_{l-1} \cdot 2i\pi,$$

$$l = +1, +2, \cdots.$$

Für $l = +1$ folgt: $A_0 = (z)_{\beta=\beta_1} = \alpha$; ferner wird für beliebiges positives l, wenn man nach (6) z als Veränderliche einführt:

$$0 = \int_{\mathfrak{A}} z \cdot \left(\frac{\varphi(z)}{z-\alpha}\right)^{l-1} \frac{dz}{z-\alpha} - \int_{\mathfrak{A}} \frac{z \cdot \varphi'(z)}{\varphi(z)} \cdot \left(\frac{\varphi(z)}{z-\alpha}\right)^{l-1} dz - A_{l-1} \cdot 2i\pi,$$

mithin nach einigen leichten Zwischenrechnungen:

$$A_{l-1} = \frac{1}{(l-1)!} \cdot \frac{d^{l-2}(\varphi(\alpha))^{l-1}}{d\alpha^{l-2}}, \qquad l = +2, +3, \cdots.$$

Diese Koeffizienten stimmen mit denen der Lagrangeschen Entwicklung überein. —

Die soeben bestimmten Parameter erfüllen auch die Normalgleichungen, die aus der Forderung entstehen:

$$(8) \qquad \delta \int_{\mathfrak{A}} \left[z - \sum_{-\infty}^{+\infty} {}^{\lambda} A_\lambda \cdot \left(\frac{z-\alpha}{\varphi(z)}\right)^\lambda\right]^2 dz = 0.$$

Man erhält unendlich viele Normalgleichungen, von denen jede unendlich viele, aber nicht sämtliche A enthält; auch hier bleibt noch unentschieden, ob die gefundenen Werte die einzigen Lösungen darstellen.

Die Forderung (8) kann man auch aus (7) herleiten dadurch, daß man β durch z ersetzt unter Zufügung des Gewichtes $1 : \frac{dz}{d\beta}$.

IV. Die Entwicklung von $F(z)$, wo z der Gleichung (6) unterliegt, in eine Potenzreihe nach $\beta - \beta_1$ kann ebenfalls nach einem Prinzip engsten Anschlusses geschehen; dieses laute gemäß (7):

$$\delta \int_{\mathfrak{A}} \left[F(z) - \sum_{-\infty}^{+\infty} {}^{\lambda} C_\lambda \cdot (\beta - \beta_1)^\lambda \right]^2 d\beta = 0.$$

Durch Variation von C_k folgt für $k = 0, +1, +2, \cdots$:

$$0 = 2i\pi \cdot C_{-k-1},$$

mithin $C_{-1} = C_{-2} = \cdots = 0$.

Setzt man wiederum l für $-k$, so folgt für $l = +1, +2, \cdots$

$$0 = \int_{\mathfrak{A}} F(z) \frac{d\beta}{(\beta - \beta_1)^l} - 2i\pi \cdot C_{l-1};$$

also ist für $l = +1$:

$$C_0 = (F(z))_{\beta = \beta_1} = F(\alpha).$$

Weiter wird für $l = +2, +3, \cdots$ das Integral in der Gleichung für C_{l-1}, wenn man β gemäß (6) durch z ersetzt:

$$\int_{\mathfrak{A}} F(z) \cdot \left(\frac{1}{\beta - \beta_1}\right)^{l-1} \frac{d\beta}{\beta - \beta_1} = \int_{\mathfrak{A}} F(z) \cdot \left(\frac{\varphi(z)}{z - \alpha}\right)^{l-1} \cdot \left(\frac{dz}{z - \alpha} - \frac{\varphi'(z)}{\varphi(z)}\, dz\right)$$

$$= \frac{2i\pi}{(l-1)!} \cdot \left(\frac{d^{l-1}\left(F(\alpha) \cdot (\varphi(\alpha))^{l-1}\right)}{d\alpha^{l-1}} - \frac{d^{l-2}\left(F(\alpha) \cdot \varphi'(\alpha) \cdot (\varphi(\alpha))^{l-2}\right)}{d\alpha^{l-2}}\right)$$

$$= \frac{2i\pi}{(l-1)!} \cdot \frac{d^{l-2}\left(F'(\alpha) \cdot (\varphi(\alpha))^{l-1}\right)}{d\alpha^{l-2}},$$

mithin:

$$C_{l-1} = \frac{1}{(l-1)!} \frac{d^{l-2}\left(F'(\alpha) \cdot (\varphi(\alpha))^{l-1}\right)}{d\alpha^{l-2}}.$$

Für $l = +2, +3, \cdots$ erhält man daraus die übrigen Koeffizienten der erweiterten Lagrangeschen Entwicklung.

Über eine Lücke der Elektronentheorie.

Von

H. v. Mangoldt, Langfuhr.

Eine der Grundannahmen der Elektronentheorie besteht bekanntlich darin, daß in einem elektromagnetischen Felde der ein beliebiges Volumenelement dS erfüllende Äther Sitz einer bestimmten Energiemenge sei, die, wenn $\mathfrak{E}$ die elektrische und $\mathfrak{H}$ die magnetische Kraft am Orte von dS in absolutem Gaußschen Maße und in Heavisideschen (sog. rationellen) Einheiten[1]) bezeichnet, durch den Ausdruck

$$\frac{1}{2}(\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2)\,dS$$

gegeben wird.

Ferner steht mit allen bisherigen Erfahrungen die von J. H. Poynting[2]) herrührende Annahme im Einklang, daß diese Energieverteilung im Laufe der Zeit durch einen Energiestrom aufrecht erhalten wird, der, wenn c die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet, an jeder Stelle nach Größe und Richtung durch den Vektor

$$\mathfrak{S} = c\,[\mathfrak{E}\mathfrak{H}] \tag{1}$$

dargestellt wird.

Mit diesen beiden Annahmen steht nun eine dritte in der Elektronentheorie fast ausnahmslos gemachte Voraussetzung in

1) Vgl. H. A. Lorentz: Maxwell's elektromagnetische Theorie, Enzykl. d. Math. Wiss. Bd. V, 13, Nr. 7.

2) J. H. Poynting: London. Trans. 175 (1884), S. 343.

einem gewissen Widerspruch, nämlich die Annahme, daß die Elektronen, starre nach Gestalt und Größe unveränderliche Körper seien und daß, wofern man zwischen Ladung und Substanz der Elektronen überhaupt einen Unterschied machen will, die Ladungen der einzelnen Volumenelemente an diesen unveränderlich haften.

Dieser Widerspruch ergibt sich durch folgende Überlegung, welche in mathematischer Hinsicht keineswegs neu zu sein beansprucht, vielmehr in den Abhandlungen von H. Poincaré[1]), M. Abraham[2]), H. A. Lorentz[3]) etc. bereits vollkommen zum Ausdruck kommt: Man bilde zunächst die Divergenz des Vektors $\mathfrak{S}$. Dann erhält man bei Anwendung bekannter Rechnungsregeln der Vektoranalysis

$$\text{(2)} \qquad \operatorname{div} \mathfrak{S} = c\,(\mathfrak{H} \operatorname{rot} \mathfrak{E}) - c\,(\mathfrak{E} \operatorname{rot} \mathfrak{H}).$$

Mit dieser Gleichung stelle man die Feldgleichungen der Lorentzschen Theorie[4])

$$\text{(3)} \qquad \begin{cases} \dfrac{1}{c}\dfrac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = \operatorname{rot} \mathfrak{H} - \varrho \dfrac{\mathfrak{v}}{c}, \\ -\dfrac{1}{c}\dfrac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} = \operatorname{rot} \mathfrak{E} \end{cases}$$

zusammen, in denen ϱ die Dichtigkeit und $\mathfrak{v}$ die Geschwindigkeit der Ladung bezeichnet, die sich zur Zeit t an demjenigen Orte befindet, auf welchen sich die Vektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ beziehen. Dann ergibt sich aus (2), indem man für $\operatorname{rot} \mathfrak{E}$ und $\operatorname{rot} \mathfrak{H}$ die durch die Gleichungen (3) gegebenen Werte einsetzt,

$$\operatorname{div} \mathfrak{S} = -\left(\mathfrak{H} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t}\right) - \left(\mathfrak{E} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}\right) - \varrho\,(\mathfrak{E}\mathfrak{v})$$

oder

$$\text{(4)} \qquad -\operatorname{div} \mathfrak{S} = \frac{\partial}{\partial t}\left\{\frac{1}{2}(\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2)\right\} + \varrho\,(\mathfrak{E}\mathfrak{v}).$$

---

1) H. Poincaré, La Théorie de Lorentz et le Principe de Réaction, Lorentz-Jubelband (Haag 1900) S. 256.

2) M. Abraham, Annalen der Physik (4) 10, 1903, S. 119 ff.

3) H. A. Lorentz, Elektronentheorie. Enzykl. d. Math. Wiss. V 14, Nr. 6.

4) Vgl. z. B. Enzykl. d. Math. Wiss. V 14, Nr. 2, wo $\mathfrak{h}$ statt $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{d}$ statt $\mathfrak{E}$ geschrieben ist.

Diese Gleichung besagt folgendes: Im Äußeren der Elektronen, wo $\varrho = 0$ ist, wird durch den im Äther stattfindenden Energiefluß jedem Volumenelement stets genau so viel Energie zugeführt, als notwendig ist, um die in dem Volumenelement stattfindende Dichtigkeitsänderung der Energie zu bewirken.

Im Innern eines gegen den Äther bewegten Elektrons weicht dagegen die während eines Zeitelementes dt durch die Oberfläche eines gegen den Äther festen Raumelementes dS in dieses einströmende Energiemenge im allgemeinen von derjenigen Menge ab, die zur Erzeugung der während dt in dS stattfindenden Dichtigkeitsänderung der im Äther enthaltenen Energie erforderlich ist. An Orten, wo das skalare Produkt $(\mathfrak{E}\,\mathfrak{v})$ positiv ist, überwiegt die durch die Oberfläche einströmende Energiemenge, und man hat sich vorzustellen, daß der Überschuß vom Äther an die Substanz des Elektrons abgegeben wird. Eben in dieser Energieabgabe besteht die Arbeit, welche die elektrische Kraft $\mathfrak{E}$ leistet, während die Ladung von der Dichtigkeit ϱ mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ durch den Ort von dS durchströmt. Umgekehrt nimmt an Orten, wo $(\mathfrak{E}\,\mathfrak{v})$ negativ ist, der Äther aus der Substanz des Elektrons Energie auf.

Nun hat gemäß der sogenannten dynamischen Grundgleichung der Elektronentheorie[1]) das über das ganze Volumen eines Elektrons erstreckte Integral

$$\int \varrho\,(\mathfrak{E}\,\mathfrak{v})\,dS$$

stets den Wert Null. Die Substanz eines Elektrons als Ganzes genommen vermag also Energie nicht aufzuspeichern. Zugleich mit der in einem Teil der Substanz des Elektrons stattfindenden Aufnahme von Energie aus dem Äther erfolgt vielmehr stets an anderen Stellen dieser Substanz eine genau ebenso große Energieabgabe an den Äther.

Dieser Vorgang ist nicht anders zu erklären als dadurch, daß zu dem Poyntingschen Energiestrom im Äther noch ein

1) Vgl. M. Abraham a. a. O. S. 118 Gleichung III.

zweiter lediglich in der Substanz des Elektrons stattfindender Energiestrom hinzutritt, der die Energie von denjenigen Stellen des Elektrons, wo sie aufgenommen, zu denjenigen hinführt, wo sie wieder abgegeben wird.

Denn die Annahme, daß der Energieaustausch zwischen dem Äther und der Substanz der Elektronen immer in der Weise erfolge, daß ein Teil der Substanz Energie aufspeichert, während gleichzeitig der andere aus einem früher aufgenommenen Vorrat ebensoviel wieder abgibt, erweist sich als unhaltbar.

Man braucht, um dies einzusehen, nur den Fall zu betrachten, daß ein Elektron ohne Drehbewegung auf gerader Bahn gleichförmig mit einer geringeren Geschwindigkeit als der des Lichtes durch den von außen nicht erregten Äther fortschreitet. Unter der Annahme einer kugelförmigen Gestalt des Elektrons und einer gleichförmig über sein Volumen verteilten Ladung ist hierbei das Produkt ($\mathfrak{E}\,\mathfrak{v}$) in der vorderen Hälfte des Elektrons überall positiv, in der hinteren überall negativ. Das eigene Feld des Elektrons ist in diesem Falle so beschaffen, daß die vordere Hälfte des Elektrons vom Äther angetrieben, die hintere dagegen zurückgehalten wird und von der vorderen Hälfte nachgezogen werden muß.

Wenn nun hierbei nicht neben dem Poyntingschen Energiestrom noch eine Energiewanderung durch die Substanz des Elektrons von der vorderen zur hinteren Hälfte desselben erfolgte, so würde in genügend langer Zeit in der vorderen Hälfte des Elektrons eine beliebig große Energiemenge aufgespeichert werden, während zugleich die hintere Hälfte die Fähigkeit haben müßte, eine ebenso große Menge abzugeben.

Gibt man hiernach das Vorhandensein von Energieströmungen zu, die in der Substanz der Elektronen stattfinden und von dem Poyntingschen Energiestrom im Äther verschieden sind, so ist es nicht mehr möglich, die Elektronen als völlig unveränderliche Körper zu betrachten. Die Gebote der Folgerichtigkeit zwingen vielmehr dazu, auch verschiedene

Zustände der Substanz der Elektronen anzunehmen, je nachdem diese Substanz von Energie durchströmt wird oder nicht.

In der Physik der ponderabeln Körper können wir überall, wo ein Körper einen Energiestrom leitet, gewisse Veränderungen des Energieüberträgers gegen seinen gewöhnlichen Zustand nachweisen, die ihn erst befähigen, Energie fortzuleiten, z. B. in dem ein geschlepptes Schiff ziehenden Seile die Längsspannung, in der Welle einer Arbeit übertragenden Transmission die Torsionsspannung, in den Wandungen eines im Betriebe befindlichen Dampfkessels das Temperaturgefäll.

Wenn man diese an der gewöhnlichen Materie gesammelten Erfahrungen auf die Substanz des Elektrons übertragen darf, so wird man sich bei letzterem in allen Fällen, wo durch dasselbe ein Energiestrom stattfindet, vorzustellen haben, daß die Größe und Richtung dieses Stromes an jeder Stelle durch gewisse Abweichungen des Zustandes der dort befindlichen Substanz von demjenigen Zustand bedingt werden, in welchem diese Substanz sich befindet, wenn sie nicht von Energie durchströmt wird.

Die nächstliegende Annahme ist, daß man sich unter diesen Abweichungen von dem Normalzustand Verschiebungen der einzelnen Teile des Elektrons gegeneinander vorstellt. Dann gerät man aber mit der eingangs erwähnten Annahme einer absoluten Starrheit der Elektronen in Widerspruch und gelangt zur Vorstellung der deformierbaren Elektronen, wie sie kürzlich von H. A. Lorentz[1]) mit gewichtigen Gründen gestützt worden ist. H. A. Lorentz beseitigt nämlich durch diese Vorstellung einige ernstliche Schwierigkeiten (Michelson-Morleyscher Versuch, Rayleighsche Doppelbrechung), die sich der bisherigen Theorie entgegenstellten. Die obigen Überlegungen mögen als eine weitere unabhängige Stütze für diese neueste Wendung des Elektronenbegriffes angesehen werden.

1) Akademie van Witenschappen te Amsterdam, Mai 1904, Proceedings S. 809.

Ein Bedenken gegen die Helmholtzsche Resonanztheorie des Hörens.

Von

Max Wien, Langfuhr-Danzig.

(Mit 1 Figur.)

Unter den Anwendungen der Physik ist die Helmholtzsche Resonanztheorie, welche die Übertragung der Töne auf den Gehörnerv und die Klanganalyse plausibel und einfach durch das Mitschwingen elastischer Teile der Schnecke erklärt, eine der fruchtbarsten und glänzendsten. Umsomehr muß darauf gehalten werden, daß kein berechtigtes Bedenken gegen diese Theorie ohne volle Widerlegung bleibt.

In einer Arbeit[1]), die aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule Aachen hervorgegangen ist, habe ich kurz darauf hingewiesen, daß das starke Anwachsen der Empfindlichkeit des Ohres mit der Tonhöhe schwer mit der Resonanztheorie in Einklang zu bringen sei. Da bei weiterem Nachdenken darüber dieses Bedenken mir eher noch schwerwiegender erscheint, so möchte ich im folgenden etwas eingehender darauf zurückkommen.

Der Kernpunkt der Helmholtzschen Resonanztheorie liegt in folgenden Sätzen (Tonempfindungen 5. Auflage S. 243): „Wird ein einfacher Ton dem Ohre zugeleitet, so müssen diejenigen Cortischen Bögen, die mit ihm ganz oder nahehin im Einklang sind, stark erregt werden, alle anderen schwach oder gar nicht. Es wird also jeder einfache Ton von bestimmter

---

1) M. Wien, Pflüg. Archiv Bd. 97, 1903, S. 1.

Höhe nur durch gewisse Nervenfasern empfunden werden, und verschieden hohe Töne werden verschiedene Nervenfasern erregen."

Gegen das „schwach oder gar nicht" richtet sich mein Bedenken. „Gar nicht" ist nicht möglich, weil jeder elastische Körper durch jede periodische Kraft in erzwungene Schwingungen versetzt wird. „Schwach" wird das Mitschwingen bei einem „falschen" Ton gegenüber dem „richtigen" sein, wenn ausgesprochene Resonanz vorliegt.

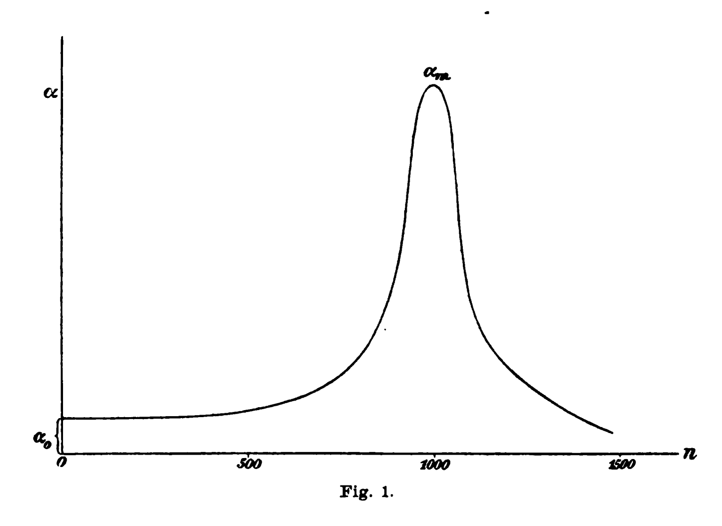


Fig. 1.

Über die Verstärkung des Mitschwingens durch Resonanz gibt uns die bekannte Gleichung für die Amplitude einer erzwungenen Schwingung Aufschluß:

$$\alpha = \frac{b}{\sqrt{(n^2 - p^2)^2 + 4n^2h^2}},$$

worin b die Amplitude der Kraft auf die Masseneinheit, n die Schwingungszahl der Kraft in 2π Sekunden, p und h Schwingungszahl und Dämpfung des mitschwingenden Systems ist. Fig. 1 gibt die entsprechende Kurve. Offenbar bleibt α für alle tieferen Töne merklich konstant $= \alpha_0$, dem Ausschlag für eine gleiche permanente Kraft, steigt dann in der Nähe der Eigenperiode stark

an, erreicht für $n = p$ ein Maximum $= \alpha_m$ und fällt dann schnell — umgekehrt proportional n^2 — ab. Uns interessiert $\frac{\alpha_m}{\alpha_0}$, die Verstärkung der Amplitude durch Resonanz. Für tiefe Schwingungen ist α merklich $= \alpha_0 = \frac{b}{p^2}$, für $n = p$ ist $\alpha = \frac{b}{2ph}$, also $\frac{\alpha_m}{\alpha_0} = \frac{p}{2h}$.

Die Größenordnung von $\frac{p}{2h}$ kann man aus den Helmholtzschen Angaben entnehmen. Wenn h sehr klein, die Schwingungen des Cortischen Organs also sehr wenig gedämpft wären, so müßten alle Töne im Ohr lange nachklingen, ein Triller würde gar nicht oder nur sehr verwaschen hörbar sein. Aus der Erkennbarkeit des Trillers, der bei größerer Geschwindigkeit für tiefere Töne verwaschen zu klingen beginnt, schließt Helmholtz auf die Dämpfung des Cortischen Organs und definiert dieselbe dadurch, daß er eine Abnahme der Intensität der Schwingung in 10 Schwingungen auf $\frac{1}{10}$ annimmt.

Sinkt die Intensität auf $\frac{1}{10}$, so sinkt die Amplitude auf $\frac{1}{\sqrt{10}}$ und wir haben:

$$e^{-ht} = e^{-\frac{2\pi h}{p} \cdot 10} = \frac{1}{\sqrt{10}}.$$

Hieraus $\frac{p}{2h} = 27{,}3$.

Für tiefere Töne schwingen mithin die Cortischen Bögen mit höheren Eigentönen nicht „schwach oder gar nicht“, sondern mit ca. 27,3 mal kleinerer Amplitude mit.

27,3 ist keine sehr große Zahl, die Resonanz ist nicht sehr scharf. Wenn nun aber die das Ohr treffenden tiefen Töne sehr stark sind, wenn die Amplitude der durch sie verursachten Kraft z. B. 27300 mal so groß ist als die, welche bei richtiger Schwingungszahl noch eine Gehörempfindung bewirkt, so müssen die durch die falschen tieferen Töne hervorgerufenen Amplituden der Cortischen Bögen $\frac{27300}{27{,}3} = 1000$ mal

größer sein wie die, welche bei richtiger Schwingungszahl noch vernommen werden. Welche Gehörempfindungen werden durch diese starken, langsamen Schwingungen hervorgerufen?

Es soll zunächst der Nachweis geführt werden, daß wir nicht nur 1000, sondern sogar mehr als 100000 mal so große Amplituden durch tiefe Töne erzeugen können, ohne daß eine deutliche Empfindung dieser tiefen Töne entsteht, während die 100000 mal kleinere Amplitude bei richtiger Schwingungszahl noch gehört wird.

Bei seinen Untersuchungen über tiefe und tiefste Töne bemühte sich Helmholtz möglichst starke Druckdifferenzen an das Ohr gelangen zu lassen, ohne daß es ihm gelang, eine sichere Tonempfindung zu erzielen. Ich verweise hier auf die bekannten Versuche mit den großen tiefen Königschen Stimmgabeln, bei denen Helmholtz auch bei 9 mm Amplitude unter einer Schwingungszahl von 28 keinen Ton mehr empfand. Ein anderer besonders charakteristischer Helmholtzscher Versuch mit seiner Doppelsirene sei hier wörtlich angeführt (Tonempfindungen 5. Auflage S. 292): „Es wurde bei den Versuchen mit der Sirene die oberste Platte des Blasebalgs durch die tiefen Töne in heftige Erschütterungen versetzt, und, wenn ich den Kopf auflegte, wurde mein ganzer Kopf so kräftig in Mitschwingung versetzt, daß ich die Löcher der rotierenden Sirenenscheiben, welche dem ruhenden Auge unsichtbar sind, wieder einzeln sehen konnte vermöge einer ähnlichen optischen Wirkung, wie sie bei den stroboskopischen Scheiben vorkommt. Die angeblasene Löcherreihe schien fest zu stehen, die anderen Reihen bewegten sich teils vorwärts, teils rückwärts, und doch wurden die tiefsten Töne nicht deutlicher. Ein anderes Mal verband ich meinen Gehörgang durch eine passend eingeführte Röhre mit einer Öffnung, die in das Innere des Blasebalgs führte. Die Erschütterungen des Trommelfelles waren so stark, daß sie einen unleidlichen Kitzel verursachten, aber dennoch wurden die tiefsten Töne nicht deutlicher.“

Die hierbei an das Trommelfell gelangenden Druckschwankungen lassen sich natürlich nur schätzen; wenn aber

der ganze Kopf in der beschriebenen Art hin und her geschüttelt wird, so werden wir jedenfalls nicht zu hoch greifen, wenn wir die Druckamplitude zu 1 mm Quecksilber annehmen.[1])

Für höhere Töne ist die Reizschwelle mehrfach gemessen; so fanden Töpler und Boltzmann[2]) für einen Ton von 181 Schwingungen in der Sekunde die Druckdifferenz, welche eine noch gerade merkliche Tonempfindung bewirkte, zu ca. 10^{-4} mm Hg, Rayleigh[3]) für einen Ton von 256 Schwingungen $6{,}5 \cdot 10^{-6}$ mm Hg. Ich habe nachgewiesen, daß diese Werte wegen Störung durch Nebengeräusche und Vernachlässigung von Energieverlusten verschiedener Art etwas zu hoch liegen.[4]) Durch Versuche, bei denen diese Fehlerquellen möchlichst vermieden waren, fand ich für den Ton 200 als Reizschwelle $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ mm Hg, ferner zeigte es sich, daß die Empfindlichkeit für höhere Töne noch größer war, und daß das Maximum der Empfindlichkeit etwa bei dem Ton 2000 liegt, und die Reizschwelle dort ca. 10^{-8} mm Hg beträgt.[5])

Wir haben mithin bei den Helmholtzschen Versuchen bei Tönen von ca. 25 Schwingungen in der Sekunde Druckamplituden von ca. 1 mm Hg, Rayleigh fand für eine Schwingungszahl von 256 $6{,}5 \cdot 10^{-6}$ mm Hg, ich für den Ton 1000 ca. 10^{-8} mm Hg als Reizschwelle. Wenn wir voraussetzen, daß die in das Labyrinth übertragenen periodischen Kräfte diesen Druckdifferenzen proportional sind, so waren sie bei den Helmholtzschen Versuchen $\frac{1}{6{,}5 \cdot 10^{-6}} = 1{,}6 \cdot 10^5$ mal so groß wie bei Rayleigh, und $\frac{1}{10^{-8}} = 10^8$ mal so groß, wie bei meinen Versuchen. Indem wir nach den obigen Ausführungen die Verstärkung der Amplitude durch Resonanz zu 27,3 annehmen,

1) A. Raps (Wied. Ann. 36, 1889, S. 273) hat in einer Orgelpfeife sogar die zehnfache Druckamplitude beobachtet.

2) Töpler u. Boltzmann, Pogg. Ann. 141, 1870, S. 321.

3) Rayleigh 38, 1894, S. 370.

4) M. Wien, Arch. f. Anat. u. Physiol. Suppl., 1904, S. 167.

5) M. Wien, Pflüg. Arch. Bd. 97, 1903, S. 33.

so war bei den Helmholtzschen Versuchen die erzwungene Amplitude der Cortischen Bögen mit dem Eigenton 256 $\frac{1,6 \cdot 10^5}{27,3} = 6000$ mal so groß, als sie nötig ist, um nach Rayleigh für den richtigen Ton von 256 Schwingungen eine eben merkliche Empfindung zu erwecken, und $\frac{10^8}{24,3} = 3,5 \cdot 10^6$ mal so groß, als sie nötig ist, um nach meinen Versuchen bei den auf den Ton 2000 resonierenden Teilen des Cortischen Organs durch den richtigen Ton eine Empfindung zu bewirken.

Es gibt drei Möglichkeiten für die Art, wie der Gehörnerv auf derartig starke Schwingungen des Cortischen Organs mit falscher Periode reagieren kann.

1) Der Nerv überträgt jede Schwingung seines elastischen Aufnahmeapparates in der Schwingungszahl der Kraft an das Gehirn. Dann müßten alle Töne, auch die ganz tiefen, von allen Cortischen Bögen gleichmäßig, nur mit 27,3 mal geringerer Amplitude übertragen werden, starke tiefe Töne also gut hörbar sein. Da Helmholtz auch bei Druckamplituden von 1 mm Hg die tiefen Töne nicht mit Sicherheit heraushören konnte, ist diese Möglichkeit ausgeschlossen.

2) Der Nerv reagiert auf starke Reize durch die Schwingungen seines Aufnahmeapparates, auch wenn die Schwingungszahl eine falsche ist, überträgt sie jedoch in die ihm eigentümliche Schwingungszahl, hat also „spezifische Energie“. Dann müßten auf sehr starke tiefe Schwingungen der Luft alle höheren Töne gleichzeitig vernommen werden. Da Helmholtz keine anderen Tonempfindungen hatte als die, welche den in der Luftschwingung ohnehin vorhandenen Oberschwingungen entsprechen, so ist auch diese Möglichkeit ausgeschlossen.

Da die starken tiefen Töne bei Helmholtz überhaupt keine deutliche Gehörempfindung erregten, so bleibt nur folgende Annahme übrig:

3) Die sehr starken Schwingungen falscher Periode, die die Cortischen Bögen machen, werden durch den Nerv über-

haupt nicht weiter befördert, der Nerv reagiert nur in dem Fall — und dann sehr empfindlich —, wenn sein elastischer Empfangsapparat in der Periode seines Eigentones schwingt, also nur dann, wenn die Cortischen Bögen von Tönen getroffen werden, auf die sie eingestimmt sind.

Aber damit schieben wir dem Nerv den größten Teil der Aufgabe zu, welche nach der Helmholtzschen Theorie die Resonanz der elastischen Cortischen Bögen leisten sollte. Wir könnten auch den letzten kleinen Teil der Aufgabe, den die Resonanz des Cortischen Organs noch leistet, nämlich die Verstärkung der Amplitude der richtigen Schwingungen auf das 27,3 fache dem Nerv zuschieben, dessen Eigenschaften ohnehin schon die millionenmal größere Empfindlichkeit für die richtigen Töne erklären müssen. Man würde dabei die immerhin schwierige Vorstellung vermeiden, daß kleine Hautgebilde in einer Flüssigkeit verhältnismäßig wenig gedämpfte Schwingungen zu machen imstande sein sollen. Cortisches Organ, Membrana basilaris und Hörhärchen würden nur einfache stark gedämpfte Empfangsapparate des Gehörnervs für die Schwingungen der Labyrinthflüssigkeit sein, ohne daß bei diesem Vorgang die Resonanz eine hervorragende Rolle spielte.

Andrerseits ist die Annahme einer ausgesprochenen Resonanz der Cortischen Bögen bequem für die Erklärung der Klanganalyse und gestattet ferner, sich ein Bild von der Entwickelung des Gehörorgans zu machen.

Auf Grund ganz anderer Betrachtungen — über Kombinationstöne und Vokalklänge — kommt L. Hermann zu derselben Forderung über die Funktion der Nerven oder der Nervenzellen wie ich; er sagt[1]): „Jeder Resonator (elastisch mitschwingender Empfangsapparat) wirkt auf seine Akustikusfaser nicht unmittelbar, sondern durch die Vermittelung einer Nervenzelle, welche durch jede ganze Schwingung des Resonators einmal erregt wird. Eine solche Zelle wird durch diese Erregungen sich eine Eigenperiode von entsprechendem Betrage angewöhnen müssen,

1) Pflügers Archiv 56, 1891, S. 494.

und wird sie gerade so besitzen, wie die motorischen Zellen des Markes, des Atmungszentrums, des Herzens eigene Frequenzen haben. Sie wird demnach auf jeden rythmischen Reiz von dieser Frequenz unverhältnismäßig stärker als auf jeden anderen reagieren, sie wird für diese Frequenz eine elektive Erregbarkeit besitzen." So plausibel diese Erklärung ist, so bringt sie uns physikalisch nicht weiter: In betreff der Art der Funktion der Nervenzelle deutet Hermann nur auf einen resonatorartigen physiologischen Vorgang hin, der nicht näher definiert wird. In einer anderen Arbeit[1]) versucht Hermann den Nerv als elektrisches System mit Kapazität und Selbstinduktion aufzufassen; es liegt daher nahe, elektrische Resonanz zu Hilfe zu ziehen. Beide Annahmen führen nicht zum Ziele, denn ganz dieselbe Schlußreihe wie oben läßt sich auch hier anwenden: Die oben definierte vollkommene elektive Erregbarkeit ist nur bei sehr scharfer Resonanz denkbar. Diese ist aber nur möglich bei sehr schwacher Dämpfung. Mit schwacher Dämpfung ist jedoch die Erkennbarkeit des Trillers unvereinbar und damit ist die Möglichkeit der Erklärung der vollkommenen elektiven Erregbarbeit durch Resonanz illusorisch geworden.

Nun ist aber Resonanz, wie Helmholtz hervorhebt, die einzige physikalische Möglichkeit, einzelne Schwingungszahlen auszuzeichnen. Wir müssen also, wenn Resonanz dazu nicht ausreicht, überhaupt darauf verzichten den Vorgang des Hörens physikalisch zu erklären, und müßten ein Gebiet, das wir schon für die Erkenntnis erobert zu haben glaubten, wieder aufgeben. Darum möchte ich zum Schluß die Hoffnung aussprechen, daß meine im Vorstehenden geäußerten Bedenken gegen die Helmholtzsche Resonanztheorie bald vollständig widerlegt werden.

1) L. Hermann, Pflügers Archiv 75, 1899, S. 574.

Über die Diffusion naszierenden Wasserstoffes durch Eisen.

Von

A. Winkelmann, Jena.

(Mit 2 Figuren.)

Im Anschluß an zwei frühere Arbeiten über die Diffusion von Wasserstoff durch glühendes Palladium[1]) und durch glühendes Platin[2]) habe ich die Diffusion von naszierendem Wasserstoff durch Eisen untersucht. Die Untersuchung des Eisens hatte dadurch ein besonderes Interesse, daß M. Bellati und S. Lussana[3]) gleichfalls Diffusionsversuche des naszierenden Wasserstoffes mit einem Eisenzylinder durchgeführt und dabei das merkwürdige Resultat gefunden haben, daß eine Diffusion des Wasserstoffes auch dann noch von außen nach innen eintrat, wenn im Innern des Eisenzylinders ein Druck des Wasserstoffes von 20 Atm. vorhanden war, während die Lösung, die den Eisenzylinder von außen umgab, unter dem Drucke von nur einer Atm. stand. Eine genauere Untersuchung der Diffusion in ihrer Abhängigkeit vom Drucke ist von Bellati und Lussana nicht durchgeführt; dagegen suchten sie zu er-

1) A. Winkelmann, Ann. der Phys. 6, S. 104, 1901.

2) A. Winkelmann, Ann. der Phys. 8, S. 388, 1902.

3) M. Bellati und S. Lussana, Atti del Reale Istituto Veneto di scienze ser. 7. 1, S. 1173, 1890; ser. 7. 2, S. 987, 1891; Beibl. 15, S. 333, 1891; 18, S. 434, 1894.

mitteln, in welcher Weise die Diffussoin von der Stromstärke und von der Temperatur abhängt; ich werde später hierauf zurückkommen.

1. Apparat.

Ein Glasrohr *ab* (Fig. 1) von 90 cm Länge, das in Millimeter geteilt war, trug oben einen seitlichen Hahn *c*, der mit einer Quecksilberpumpe verbunden war, und stand unten bei *a* in einem größeren Gefäße, das mit Quecksilber gefüllt war. An dem umgebogenen Ende des Glasrohres war bei *d* ein Eisenrohr durch Siegellack festgekittet. An das unten geschlossene Eisenrohr war oben ein Draht *f* angelötet. Das Eisenrohr tauchte in ein Glasgefäß; letzteres stand, um die Konstanz der Temperatur besser zu sichern, in einem weiteren Metallgefäß (in der Figur nicht gezeichnet). Das Glasgefäß war bis zu $^2/_3$ seiner Höhe mit einer einprozentigen wässerigen Lösung von Natronlauge gefüllt. Das Metallgefäß war mit Wasser gefüllt. Um die Verdunstung möglichst zu verkleinern, war in manchen Fällen in beiden Gefäßen auf das Wasser eine Schicht von flüssigem Paraffin geschichtet. In das Glasgefäß tauchte ferner ein Platindraht *g*, der unten mehrfach umgebogen oder mit einer Platinplatte verbunden war. Ein elektrischer Strom, dessen Stärke durch ein Präzisionsampermeter, das 0,001 Amp. abzulesen gestattete, gemessen wurde, wurde so durchgeleitet, daß das Eisenrohr Kathode wurde.

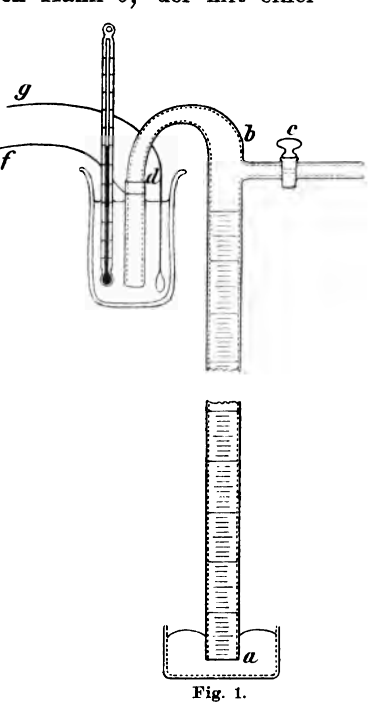


Fig. 1.

Das Eisenrohr hatte eine Länge von 20,1 cm; einen Durchmesser von 1,0 cm; eine Wandstärke von 0,0451 cm. Das Eisenrohr tauchte 7 cm tief in die Lösung.

2. Vorversuche.

Um zunächst die Dichtigkeit des Apparates zu prüfen, wurde derselbe mit der Pumpe leer gepumpt und nach Abschluß des Hahnes *c* sich selbst überlassen; ebenso wurde verfahren, nachdem der Strom die Lösung durchflossen hatte. Es zeigte sich hierbei folgendes. Vor Verwendung des Stromes hatte der Apparat keine Änderung der Stellung der Quecksilberkuppe in der Röhre *ab* nach Verlauf vieler Stunden gezeigt. War der Strom aber tätig gewesen, so zeigte sich nach Aufhören des Stromes jedesmal, daß die Quecksilberkuppe in dem Rohre etwas sank. Da diese Tatsache als Undichtigkeit des Apparates gedeutet wurde, wurde der Apparat auseinander genommen und neu gekittet. Wie man aber später konstatieren konnte, war die Ursache der eben angegebenen Erscheinung keine Undichtigkeit des Apparates; vielmehr wurde der von dem Eisenrohr während des Stromdurchganges absorbierte Wasserstoff nach Aufhören des Stromes allmählich wieder abgegeben und drang so teilweise in das Vakuum. Im folgenden ist eine Versuchsreihe angegeben, aus der dies hervorgeht und die gleichzeitig zeigt, daß, wie zu erwarten war, bei höherer Temperatur die Gasabgabe des Eisenrohres schneller erfolgt als bei tieferer Temperatur. Der Apparat wurde jedesmal nach der in der Tabelle angegebenen Versuchsdauer von T Stunden von neuem leer gepumpt.

Tabelle I.

Nr. des Vers.	Stromstärke in Amp.	Temperatur der Lösung in Cels.	Dauer des Versuches in Stunden T	Die Quecksilberkuppe ist gefallen während T Stunden in cm	1 Stunde in cm
1	1,3	20	3,3	1,26	0,381
2	1,3	20	1,0	0,71	0,71
3	1,3	20	1,0	0,88	0,88

Nr. des Vers.	Stromstärke in Amp.	Temperatur der Lösung in Cels.	Dauer des Versuches in Stunden T	Die Quecksilberkuppe ist gefallen während T Stunden in cm	1 Stunde in cm
4	0	20	0,75	0,27	0,36
5	0	20	0,50	0,10	0,20
6	0	20	14,0	0,64	0,046
7	0	56	1,6	0,14	0,088
8	0	56	1,6	0,06	0,038
9	0	20	20,6	0,31	0,015
10	0	60	2,2	0,09	0,041
11	0	60	3,75	0,06	0,016
12	0	20	17,75	0,09	0,0051
13	0	60	6,7	0,05	0,0077
14	0	60	1,75	0,01	0,0058
15	0	60	15,0	0,02	0,0013
16	0	60	23,0	0,00	0,0000

In den ersten drei Versuchen, wo die Stromstärke 1,3 Amp. war, wächst die pro Stunde austretende Gasmenge mit wachsender Zeit, weil der stationäre Zustand noch nicht eingetreten ist. Von dem vierten Versuche an war die Stromstärke gleich Null; die austretende Gasmenge nimmt bei der konstanten Temperatur von 20° mit wachsender Zeit ab. Die Temperatursteigerung von 20° auf 56° (Versuch 7) läßt die austretende Gasmenge wiederum wachsen; dies wiederholt sich später zweimal (Versuch 10 und 13). Erst nach Verlauf von 86 Stunden ist die Gasabgabe des Eisenrohres gleich Null bzw. so klein geworden, daß sie innerhalb 23 Stunden nicht zu erkennen war.

3. Abhängigkeit der Diffusion vom Druck im Inneren des Rohres.

Nachdem mehrere Tage der Strom bei annähernd konstanter Temperatur gewirkt hatte, um einen stationären Zu-

stand eintreten zu lassen, wurde folgender Versuch ausgeführt. Das Rohr wurde leer gepumpt und dann täglich einmal in annähernd 24 Stunden Zeitdifferenz die Stellung des Quecksilberniveaus im Rohre nebst Temperatur und Barometer abgelesen. Da das Rohr vorher kalibriert war, konnte man das Volumen des eingetretenen Gases für jede Ablesung bestimmen.

Die Stromstärke war 0,33 Amp.; die Temperatur der Lösung 42,0°; die Temperatur des Gases außerhalb des Metallgefäßes 20,0°; der Querschnitt q des Rohres 0,61 qcm. Die Angaben der folgenden Tabelle sind unmittelbar verständlich.

Tabelle II (Apparat 1).

Nr.	Barometer in cm P	Druck des diffundierten Gases in cm a	Volumen des diffundierten Gases in ccm $(V + q \cdot a)$	Zeit, die verstrichen ist, bis zur Erreichung des Druckes a in Stunden T	A_1 nach Gleichung (1)	A_2 nach Gleichung (2)
1	73,46	16,11	33,56	22,4	0,380	0,328
2	73,00	27,73	40,94	46,7	0,433	0,333
3	73,20	37,18	46,58	70,7	0,494	0,335
4	72,80	45,23	51,12	94,7	0,554	0,330
5	74,30	52,18	55,06	118,9	0,626	0,325
6	74,00	59,08	59,45	144,7	0,760	0,328
7	74,28	64,76	62,81	167,5	0,927	0,327
8	74,17	70,45	66,34	191,0	1,333	0,330

Um die in vorstehender Tabelle enthaltenen Resultate, die die diffundierte Gasmenge zu berechnen gestatten, zu diskutieren, kann man von zwei verschiedenen Voraussetzungen ausgehen.

1. Die durchtretende Gasmenge ist proportional der Druckdifferenz des Wasserstoffes an der äußeren und inneren Wandung des Eisenrohres. Setzt man den äußeren Druck P gleich dem jeweiligen Druck der Atmosphäre, so kann man denselben

in erster Annäherung als konstant betrachten. Der Druck des Wasserstoffes im Inneren des Rohres ist zu Beginn des Versuches Null und wächst allmählich mit fortschreitender Zeit. Ist dieser innere Druck zur Zeit t gleich x, so ist die Druckdifferenz von außen und innen gleich $(P - x)$ und die in der Zeit dt durchtretende Gasmenge ist

$$C(P - x)dt,$$

wo C eine Konstante ist, die von den geometrischen Dimensionen des Rohres usw. abhängt.

Nach Verlauf der Zeit t ist die abgeschlossene Gasmenge

$$\frac{c \cdot x(V + x \cdot q)}{76(1 + \alpha\tau)}.$$

Hier bedeutet, wie oben, x den Druck des Gases im Rohr; V ist das Volumen des leeren Raumes zu Anfang des Versuches; q ist der Querschnitt des Rohres, $(V + xq)$ also das Volumen des abgeschlossenen Gases, τ ist die Temperatur des Gases, c das Gewicht von 1 ccm Wasserstoff bei 0^0 und 76 cm Druck. Die in der Zeit dt durchtretende Gasmenge ist deshalb

$$\frac{c(V + 2xq)\,dx}{76(1 + \alpha\tau)}.$$

Daher hat man

$$\frac{c(V + 2xq)\,dx}{76(1 + \alpha\tau)} = C \cdot (P - x)dt.$$

Integriert man diese Gleichung zwischen den Grenzen 0 und T für t, und 0 und a für x, so erhält man:

$$(V + 2Pq)\log\text{nat.}\frac{P}{P - a} - 2qa = \frac{C \cdot 76 \cdot (1 + \alpha\tau) \cdot T}{c} = A_1 T, \quad (1)$$

wo A_1 eine Konstante bezeichnet.

Berechnet man nach dieser Gleichung die Konstante A_1 für die einzelnen Versuche der Tabelle II, so erhält man die Werte, die in der vorletzten Vertikalreihe der Tabelle stehen. Man sieht, daß A_1 nicht annähernd konstant ist, sondern mit wachsendem Gasdruck a im Innern des Rohres ganz beträcht-

lich zunimmt: der letzte Wert für $A_1 = 1{,}333$ ist mehr als dreimal so groß, als der erste 0,380. Es folgt hieraus, daß die der Gleichung (1) zugrunde liegende Annahme, nach welcher die durchtretende Gasmenge proportional der Druckdifferenz $(P - x)$ ist, nicht zutrifft.

2. Wenn das Gas in atomistischer Anordnung durch die Metallwand geht und nach dem Durchtritt im Innern des Rohres sich zu Molekülen vereinigt, so ist der Gegendruck, den die Atome vom Innern her erfahren, gleich Null zu setzen. Die Druckdifferenz von außen und innen ist deshalb konstant gleich dem äußeren Drucke P, und man erhält die einfache Gleichung:

$$\frac{c(V + 2xq)\,dx}{76(1 + \alpha\tau)} = C \cdot P \cdot dx.$$

Das Integral ist:

$$\frac{(V + aq)a}{P} = \frac{C}{c} \cdot 76 \cdot (1 + \alpha\tau)T = A_2 \cdot T. \qquad (2)$$

Berechnet man nach dieser Gleichung die Konstante A_2 aus den einzelnen Versuchen der Tabelle II, so erhält man die Werte, die in der letzten Vertikalreihe angegeben sind. Ein Gang derselben mit wachsendem Druck im Innern ist nicht zu erkennen; sämtliche Werte liegen zwischen 0,325 und 0,335. Die Differenzen der Werte von A_2 sind hauptsächlich durch Schwankungen der Temperatur der Lösung und des Gases zu erklären. Da das Eisenrohr teilweise in warmer Lösung steckte, so läßt sich, selbst wenn die Temperatur der Lösung ganz konstant gewesen wäre, die mittlere Temperatur der Gasmasse nicht genau bestimmen; es wurde deshalb von einer Korrektur für die Temperatur ganz abgesehen. Jedenfalls kann man aus der obigen Berechnung den Schluß ziehen, daß die Gleichung (2) die Versuche gut darstellt.

Ein zweiter Apparat lieferte ganz ähnliche Resultate.

Es möge schon hier bemerkt werden, daß die Diffusionsgeschwindigkeit unter scheinbar gleichen äußeren Umständen Änderungen erfahren kann, die nicht unbedeutend sind. So lieferte ein zweiter Apparat als Mittelwert für A_2 0,315 und

bei einer anderen Versuchsreihe den um 9 % kleineren Wert 0,288. Die Ursache für diese Differenz wird vermutlich in einer Oberflächenänderung des Eisenrohres liegen. Auch Bellati und Lussana haben solche Veränderungen in noch viel stärkerem Maße gefunden, die sie auf Oberflächenänderungen zurückführen. Ferner haben die genannten Forscher, wie schon in der Einleitung angegeben, gezeigt, daß, selbst wenn im Innern des Rohres ein Druck von 20 Atmosphären herrscht, noch eine Diffusion des naszierenden Wasserstoffes entgegen diesem Druck von außen nach innen stattfindet.

Um zu untersuchen, ob auch bei stärkeren Drucken als 70 cm (vgl. Tabelle II) im Innern des Rohres noch die Gleichung (2) genügt, wurde an das Versuchsrohr unten bei *a* eine Röhre angeschmolzen und in die Höhe gebogen, so daß das Rohr unten die U-Form erhielt. Man konnte so zu Drucken gelangen, die größer als eine Atmosphäre waren. Hätte man nun die Versuche mit dem Innendruck Null begonnen und die höchsten Drucke durch Diffusion herbeigeführt, so hätten die Versuche sehr lange Zeit in Anspruch genommen, und eine etwaige Änderung der Größe A_2 in Gleichung (2) konnte ebensowohl durch eine Änderung der Oberflächenbeschaffenheit des Eisenrohres, wie auch durch den größeren Druck bei den späteren Versuchen bedingt sein. Es wurde deshalb zunächst das Rohr leer gepumpt und der Versuch in gleicher Weise wie früher bis zu dem Drucke von 30 cm fortgeführt; dann wurde aus einem Gasentwicklungsapparat Wasserstoff in den Apparat eingelassen bis zu dem Drucke von 75 cm und darauf die Beobachtung fortgesetzt, bis der Druck auf 89 cm gestiegen war. Die Resultate waren folgende:

Die Stromstärke war 0,16 Amp.; die Temperatur der Lösung 40,5°. Die Temperatur des Gases wurde durch ein an der Glasröhre angelegtes Thermometer bestimmt und ist in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle IV (Apparat 1).

Nr.	Barometer in cm P	Druck des Gases in cm a	Volum des Gases im Rohr in ccm V'	Temperatur des Gases τ	Zeit, die verstrichen ist bis zur Erreichung des Druckes a in Stunden T	A' nach Gleichung 3 bzw. 3a
1	74,44	9,71	26,51	18,5	23,6	0,137
2	74,64	17,51	29,01	18,0	47,9	0,133
3	74,75	25,03	31,45	18,0	75,1	0,132
4	74,40	30,24	33,28	18,6	95,8	0,132
5	74,44	75,79	48,14	19,5	0	0
6	74,65	79,19	49,19	19,5	23,6	0,131
7	74,75	83,68	50,61	20,5	54,3	0,131
8	75,12	86,20	51,31	19,7	73,0	0,131
9	75,21	89,10	52,22	19,0	94,9	0,132

In dem vorliegenden Fall läßt sich das Volumen nicht, wie früher, durch $(V + q \cdot a)$ berechnen, weil das untere Quecksilberniveau nicht konstant ist. Aus den Ablesungen ergibt sich aber das Volumen unmittelbar mit Hilfe der Kalibrierungstabelle; es ist oben mit V' bezeichnet. Um den Einfluß der Temperatur zu berücksichtigen, erhält man die Gleichung:

$$\frac{V' \cdot a}{P(1 + \alpha \tau)} = \frac{C}{c} \cdot 76 \cdot T = A' \cdot T. \qquad (3)$$

Nach dieser Gleichung sind die vier ersten Beobachtungen der Tabelle IV berechnet.

Für die späteren Beobachtungen (Nr. 5 bis 9) bei stärkerem Druck hat man

$$\left\{\frac{V_2' \cdot a_2}{1 + \alpha \tau_2} - \frac{V_1' \cdot a_1}{1 + \alpha \tau_1}\right\} \frac{1}{P} = A' (T_2 - T_1). \qquad (3\text{a})$$

Die Werte mit dem Index (1) beziehen sich auf den Versuch Nr. 5, die Werte mit dem Index (2) auf die Versuche Nr. 6

bis 9. Man hat deshalb für das Resultat A' des Versuches Nr. 6 in Zahlen:

$$\left\{\frac{49{,}19 \cdot 79{,}19}{1 + \alpha \cdot 19{,}5} - \frac{48{,}14 \cdot 75{,}79}{1 + \alpha \cdot 19{,}5}\right\} \frac{1}{74{,}55} = A' \cdot 23{,}6.$$

In der Tabelle IV stimmen die Werte von A' in den ersten vier Versuchen, bei denen der Druck des Gases im Innern des Rohres bis 30,24 cm Quecksilber wächst, hinreichend mit den Werten der Versuche Nr. 5 bis 9, bei denen der Druck des Gases in Innern des Rohres von 75,79 bis 89,10 cm ansteigt. Hieraus geht hervor, daß die Diffusionsgeschwindigkeit unabhängig ist von der Größe des Druckes, den der im Innern des Rohres befindliche Wasserstoff besitzt; es ist dies nachgewiesen für Innendrucke von 0 bis 89 cm Quecksilber.

4. Die Abhängigkeit der Diffusion vom Drucke, der außerhalb des Rohres herrscht.

Es ist im vorigen nachgewiesen, daß der Druck, den der Wasserstoff im Innern des Apparates besitzt, keinen merkbaren Einfluß auf die Diffusionsmenge ausübt. In der Gleichung (2) stellt

$$(V + aq)$$

das diffundierte Gasvolumen in ccm dar, das unter dem Drucke von a cm Quecksilber steht. Wenn deshalb die Temperatur konstant bleibt, wie es tatsächlich der Fall war, so ist

$$(V + aq)\, a$$

der diffundierten Gasmenge proportional. Die Gleichung (2) liefert

$$(V + a \cdot q)\, a = A_2 \cdot P \cdot T. \qquad (2)$$

Die diffundierte Gasmenge ist hiernach der Zeit T und dem äußeren Drucke P proportional. Die Größe P ist bei den bisherigen Versuchen fast konstant, da sie gleich dem Atmosphärendruck gesetzt ist, der nur wenig variierte.

Die bisherigen Versuche beweisen also nur, daß die diffundierte Gasmenge proportional der Zeit und unabhängig von dem Drucke ist, der im Innern des Rohres herrscht.

Um zu erfahren, wie sich der äußere Druck verhält, wurde folgende Anordnung getroffen. Ein Glasgefäß AA, das bis

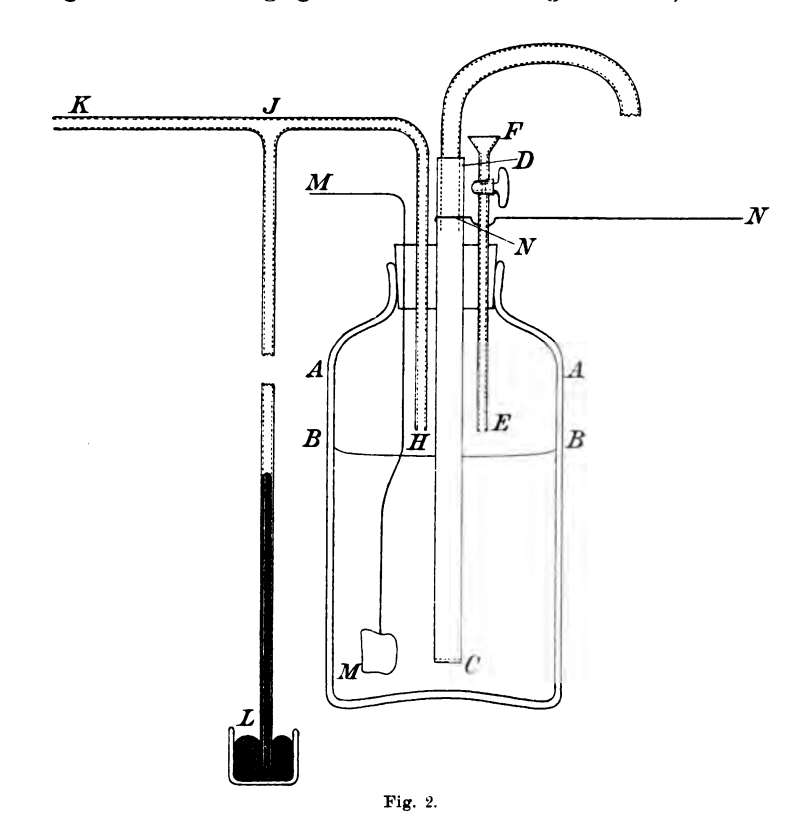


Fig. 2.

BB die früher erwähnte einprozentige Lösung enthielt, wurde durch einen Kork, der drei Durchbohrungen besitzt, luftdicht abgeschlossen. Das mittlere Rohr CD ist das früher benutzte Eisenrohr, das zur Diffusion dient; es ist oben mit dem Glasrohr verbunden, das nur teilweise in der Zeichnung wiedergegeben ist. Das Rohr EF besteht aus Glas, dasselbe kann

oben geschlossen werden; es hat den Zweck, Lösung in *AA* nachzufüllen und ev. Luft zuzulassen. Das Rohr *HIK* hat eine Abzweigung *IL* nach unten, die als Manometer benutzt wurde; das offene Ende *K* führt zu einer Wasserpumpe. *MM* ist ein Platindraht, der unten eine Platinplatte trägt; *MM* führt den Strom in die Lösung. Der Draht *NN* ist an das Eisenrohr angelötet und führt den Strom aus der Lösung. Der Apparat *AA* befand sich in einem größeren Gefäß (in der Figur nicht gezeichnet), das mit Wasser gefüllt war.

Wenn die Wasserpumpe in Gang gesetzt wurde, trat über der Lösung *BB* Druckverminderung ein; die Größe des noch vorhandenen Druckes konnte durch das Maxometer *IL* bestimmt werden. Der einzelne Versuch nahm lange Zeit in Anspruch, und es war wünschenswert, daß während dieser Zeit der Druck über der Lösung sich möglichst wenig änderte. Ein sehr geringer Druck ließ sich mit der Wasserpumpe annähernd konstant erhalten; ein solcher bietet aber dadurch bedeutende Nachteile, daß die Lösung stark verdampft und sich deshalb abkühlt. Ein mittlerer Druck von etwa $^1/_2$ Atmosphäre war für längere Zeit mit der Pumpe nicht direkt genügend konstant zu erzielen. Man erreichte dies aber dadurch, daß in der Leitung, die zur Wasserpumpe führte, in unmittelbarer Nähe dieser Pumpe eine Abzweigung eingesetzt wurde, die in ein langes kapillares Rohr mündete. Bei dieser Einrichtung saugte die Pumpe Luft durch die Kapillare an und gleichzeitig die Zersetzungsprodukte des Stromes (Wasserstoff und Sauerstoff) von der Lösung.

Die Versuche wurden so angestellt, daß zuerst die Diffusion beobachtet wurde, wenn der äußere Druck gleich dem Luftdruck war, dann unter vermindertem Druck, dann wieder unter Atmosphärendruck, usw.

Die folgende Tabelle gibt die Übersicht der Resultate.

Tabelle V (Rohr 3).

Nr. des Versuches	Volumen des diffund. Gases in ccm v	Druck des diffund. Gases in cm p	Temperatur der Lösung, in der das Eisen steht	Diffusionszeit in Stunden T	Stromstärke in Amp.	Äußerer Druck auf Lösung in cm P	Diffund. Vol. pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm in ccm
1	27,09	11,53	28,0	1,7	0,28	74,8	2,34
2	44,02	64,12	28,0	14,8	0,28	75,4	2,35
3	26,12	9,48	27,5	1,2	0,28	38,4	2,45
4	29,75	20,54	28,5	3,0	0,28	38,4	2,47
5	33,65	30,02	30,5	5,1	0,28	75,4	2,60
6	44,75	65,31	27,5	14,6	0,28	75,7	2,47
7	47,62	74,63	28,0	18,0	0,28	74,9	2,44
8	26,70	10,32	29,0	1,4	0,28	35,8	2,43
9	36,09	38,89	28,5	7,1	0,28	36,8	2,44
10	45,00	66,40	27,0	15,3	0,28	36,9	2,41
11	28,53	16,14	27,0	2,3	0,28	75,1	2,47
12	37,34	42,90	29,0	7,8	0,28	75,1	2,53
13	52,33	91,00	26,5	24,1	0,28	75,0	2,47

Zu dieser Tabelle ist zunächst folgendes zu bemerken. Das in der letzten Vertikalreihe angegebene reduzierte Volumen, das das pro Stunde diffundierte Gasvolumen angibt, ist nach der Formel

$$\frac{v \cdot p}{(1 + \alpha \tau) \cdot 76 \cdot T}$$

berechnet, wobei $\tau = 18{,}0^0$ ist.

Die Stromstärke ist, wie die Tabelle angibt, während der Versuchsdauer konstant und gleich 0,28 Amp.

Die Temperatur der Lösung sollte auch konstant sein; sie schwankt um 28° Cels.; der Maximalwert ist 30,5° bei Nr. 5, der Minimalwert ist 26,5° bei Nr. 13.

Nach Vollendung des Versuches Nr. 6 wurde der Strom abgestellt und die in den Apparat eintretende Gasmenge beobachtet; es traten ein

in der ersten Stunde 0,736 ccm, auf 0^0 und 76 cm Druck red.,
„ „ zweiten „ 0,310 „ „ „ „ „ „ „ „
„ „ achten „ 0,0528 „ „ „ „ „ „ „ „
„ den ersten acht Stunden im ganzen 1,693 ccm.

Dann wirkte der Strom von 0,28 Amp. während 22 Stunden, ehe eine konstante Diffusion eintrat; hierauf ergab sich fast der gleiche Wert für die diffundierte Menge, wie früher; der Versuch Nr. 7 beweist dies. Nach diesem Versuche wurde die Wasserpumpe wieder in Gang gesetzt, so daß die Diffusion unter dem verminderten Drucke $P = 35{,}8$ cm während mehr als 23 Stunden stattfand.

Nach Vollendung des Versuches Nr. 13 wurde der Strom abgestellt, die Temperatur der Lösung aber konstant gehalten, um die Dichtigkeit des Apparates zu prüfen. Nach Verlauf von 24 Stunden drang in den Apparat pro Stunde nur mehr 0,000236 ccm; in dieser kleinen Zahl liegt der Beweis, daß der Apparat dicht geblieben; denn die schließlich noch eintretenden kleinen Mengen kommen ebenso wie die größeren Mengen unmittelbar nach Abstellung des Stromes aus der Wandung des Eisens, wo sie absorbiert waren.

Die Versuche der Tabelle V unterscheiden sich im wesentlichen nur durch den Druck P, der auf der Lösung lastet; die Versuche Nr. 1 u. 2, ferner 5 bis 7, dann 11 bis 13 sind unter dem Druck einer Atmosphäre (es schwankte der Druck zwischen 74,8 und 75,7 cm) angestellt; die Versuche Nr. 3 und 4, dann 8 bis 10 liefern die Resultate unter dem Druck von etwa $^1/_2$ Atmosphäre (der Druck lag zwischen 38,4 und 35,8 cm). Trotz dieser Druckänderung im Verhältnis von 1 zu $^1/_2$ ist das pro Stunde diffundierte Volumen (vgl. die letzte Vertikalreihe) das gleiche. Die Versuche sind in der gleichen Reihenfolge angestellt, wie sie in der Tabelle V angegeben sind. Um den Einfluß etwaiger Änderungen des Eisenrohres zu eli-

minieren, vergleicht man am besten das Resultat bei dem kleineren Druck, abgeleitet aus Nr. 3 und 4, mit den Resultaten bei dem größeren Druck, die den Versuchen Nr. 3 und 4 vorangehen und nachfolgen; ebenso bei den späteren Versuchen. Das Gewicht der einzelnen Versuche ist proportional der Diffusionszeit T. Hat man deshalb eine Reihe von Versuchen, die die Volumina $v_1, v_2, \ldots$ mit den zugehörigen Zeichen $T_1, T_2, \ldots$ ergeben haben, so erhält man das Mittel durch die Formel

$$\frac{v_1 \cdot T_1 + v_2 T_2 + \cdots}{T_1 + T_2 + \cdots}. \tag{4}$$

Man findet so folgende Resultate:

Tabelle Vb.

Mittelwerte aus den Versuchen Nr.	Äußerer Druck in cm P	Diffundiertes Volumen pro Stunde auf 0° und 76 cm red. in ccm
1, 2, 5, 6	75,3	2,43
3, 4	38,4	2,46
7, 11, 12, 13	75,0	2,47
8, 9, 10	36,5	2,42

Diese Zusammenstellung zeigt deutlich, daß die diffundierte Menge sich nicht in erkennbarer Weise ändert, wenn der äußere Druck von einer Atmosphäre auf eine halbe reduziert wird.

5. Zusammenfassung der Resultate und Folgerung.

Das in der Lösung befindliche Eisenrohr diente bei der Stromzuführung als Kathode, so daß sich Wasserstoff an der äußeren Oberfläche des Rohres entwickelte. Wenn dies geschah, trat alsbald eine Diffusion des Wasserstoffs durch das Rohr von außen nach innen ein; nach genügend langer Zeit, wenn das Eisenrohr den vorliegenden Verhältnissen entsprechend sich mit Wasserstoff gesättigt hatte, stellte sich ein stationärer

Zustand her, bei dem pro Zeiteinheit eine konstante Gasmenge durch das Rohr nach innen diffundierte. Man konnte den Gasdruck im Innern des Rohres von 0 bis 89 cm Quecksilber ändern; ferner war es möglich, den äußern Druck, der auf der Lösung, in welcher das Eisenrohr stand, lastete, innerhalb der Grenzen von einer bis zu einer halben Atmosphäre zu variieren. Beide Arten von Druckänderungen hatten keinen erkennbaren Einfluß auf die Diffusionsmenge. Aus diesen Tatsachen ergeben sich zunächst Folgerungen negativer Natur, nämlich:

a) Bezeichnet man den äußeren Druck, der auf der Lösung lastet, mit P, den Gasdruck im Inneren des Apparates mit x, so ist die treibende Druckdifferenz nicht gleich $(P - x)$; denn die Größe von x ist innerhalb weiter Grenzen ohne Einfluß auf die Diffusionsmenge; selbst wenn x größer als P ist, wird die Diffusionsmenge hiervon nicht berührt.

b) Die unter a) hervorgehobene Unabhängigkeit der Diffusionsmenge von dem im Innern des Apparates herrschenden Druck könnte man dadurch erklären, daß man annimmt: nur die Ionen des Wasserstoffs gehen durch die Metallwandung des Rohres; im Innern des Apparates ist der Gegendruck gegen die Ionen — weil dort nur Moleküle vorhanden sind — als Null zu betrachten; an der äußern Wandung des Rohres ist der Druck gleich dem jeweiligen Barometerstand. Bezeichnet man den letzteren mit P, so ist also die treibende Druckdifferenz gleich P. Um diese Auffassung zu prüfen, sind einige Versuchsgruppen (vgl. § 4) ausgeführt, bei denen nur der äußere Druck (und zwar im Verhältnisse von 1 zu $^1/_2$) geändert wurde. Es zeigte sich, daß die Diffusionsmenge unabhängig von der Größe des äußeren Druckes P war; die treibende Druckdifferenz ist also auch nicht gleich P und die Annahme, daß nur die Ionen durch die Metallwandung gehen, findet in den Versuchen keine Stütze.

Aus a) und b) folgt, daß der treibende Druck ganz anderer Art ist, wie man zuerst anzunehmen geneigt ist. Bezeichnet man den äußeren Druck (nicht Atmosphärendruck), der den

Wasserstoff in das Eisenrohr hineintreibt, mit y, den Druck, der im Innern des Rohres herrscht, mit x, so ist die wirksame Druckdifferenz $(y - x)$. Da die Größe von x (nach den obigen Versuchen bis 89 cm Quecksilber) keinen erkennbaren Einfluß auf $(y - x)$ ausübt, so muß y sehr groß sein. Nimmt man an, daß die Endresultate keine Versuchsfehler enthalten, die größer als zwei Prozent sind, so muß y wenigstens 4450 cm Quecksilber, oder wenigstens 58 Atmosphären groß sein. Hierdurch wird es auch verständlich, daß die Versuche keinen Einfluß erkennen lassen, wenn der äußere Luftdruck auf die Hälfte reduziert wird. Auf die Entstehung des hier mit y bezeichneten Druckes komme ich später zurück.

6. Die Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur.

Diese Bestimmung ist, wie schon Bellati und Lussana hervorgehoben haben, mit großen Schwierigkeiten verknüpft, da das Eisenrohr bei länger dauernden Versuchen leicht Veränderungen erleidet, die man nicht verhindern kann. Führt man bei einer bestimmten Temperatur t_1 eine Beobachtungsreihe durch, dann bei einer zweiten Temperatur t_2 und schließlich wieder bei der frühern Temperatur t_1, so wird man aus diesen Beobachtungen nur dann mit einer genügenden Sicherheit die Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur ermitteln können, wenn der erste und letzte Beobachtungswert nicht zu weit auseinander liegen. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so ist die ganze Beobachtungsreihe nicht zu verwerten. Die Ermittelung des Temperaturkoeffizienten erfordert deshalb viel Zeit.

Der Raumersparnis wegen gebe ich im folgenden zunächst nur die Mittelwerte der Resultate; unter „Nr. des Versuches“ ersieht man, wie viel Versuche zu einem Mittelwert zusammengefaßt sind.

Tabelle VIb.

Nr. des Versuches	Temperatur der Lösung t	Diffundiertes Volumen pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm in ccm
1; 2; 3	18,4°	0,1006
4; 5; 6	43,2°	0,1616
7; 8	18,6°	0,1045
9; 10	43,4°	0,1620
11; 12	17,4°	0,1064
13; 14; 15	39,0°	0,1572
16; 17; 18	60,8°	0,2164
19; 20; 21	39,2°	0,1835
22; 23	15,3°	0,1067
24; 25	37,2°	0,1700
26; 27	58,4°	0,2178
28; 29	39,5°	0,1718
30; 31; 32	15,7°	0,1055

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß zwei Werte eine große Differenz zeigen, ohne daß die Temperatur wesentlich verschieden wäre; es sind dies die Werte 0,1572 und 0,1835, die für 39,0° und 39,2°, entsprechend den Nrn. 13 bis 15 bzw. 19 bis 21 gelten; die Differenz beträgt 15 Prozent. Zwischen diesen beiden Beobachtungen liegt eine Versuchsreihe, die bei der Temperatur 60,8° angestellt ist. Diese Temperatursteigerung ist wahrscheinlich die Ursache für die genannte Verschiedenheit. Ich habe später die Erfahrung gemacht, daß es vorteilhaft ist, vor Ausführung der definitiven Versuche mehrfach Temperatursteigerungen und Temperaturabnahmen eintreten zu lassen. Bei der folgenden hohen Temperatur 58,4° (für Nr. 26 und 27) ist ein Einfluß auf die nachfolgenden Werte nicht mehr wahrzunehmen. Man könnte nun in verschiedener Weise der Differenz von 0,1572 und 0,1835 Rechnung tragen, um sämtliche Versuchsreihen in Tab. VIb bei der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten zu berücksichtigen; ich glaube aber, daß man zu einem zuverlässigeren Resultat gelangt, wenn man die Versuche in zwei voneinander unabhängige Gruppen zer-

legt und die Versuche Nr. 13 bis 21 nicht verwertet. Man erhält dann folgende zusammengehörige Werte:

Tabelle VIc.

Nr. des Versuches	Temperatur der Lösung t	Diffundiertes Volumen	
		beobachtet	berechnet
1; 2; 3; 7; 8; 11; 12	18,1°	0,1038	0,1038
4; 5; 6; 9; 10	43,3°	0,1618	0,1618

Tabelle VId.

Nr. des Versuches	Temp. der Lösung t	Diffundiertes Volumen		Differenz
		beobachtet	berechnet	beob. — ber.
22; 23; 30; 31; 32	15,0°	0,1061	0,1061	0,0000
24; 25; 28; 29	38,3°	0,1709	0,1677	+ 0,0032
26; 27	58,4°	0,2178	0,2220	— 0,0042

Berechnet man aus vorstehenden Werten den Temperaturkoeffizienten β nach der Formel

$$D_t = D_0(1 + \beta t),$$

so erhält man aus den Werten der Tabelle VIc das Resultat

$$D_0 = 0{,}0622; \quad \beta = 0{,}037,$$

und aus den Werten der Tabelle VId

$$D_0 = 0{,}0643; \quad \beta = 0{,}042.$$

Bei der Tabelle VIc ist die Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung naturgemäß gleich Null; bei der Tabelle VId erreicht die Differenz die Größe von 2 Proz. Die Temperaturkoeffizienten β sind sehr bedeutend; ich komme hierauf später zurück.

Eine zweite Versuchsreihe wurde mit einem anderen Eisenrohr angestellt, und zwar mit demselben, das für die Versuchsreihe Tabelle V gedient hatte. In der folgenden Tabelle war die Stromstärke konstant 0,28 Amp.; die Lufttemperatur τ schwankte nur wenig und wurde zur Reduktion des Gasvolumens auf 0° gleich 18,0° gesetzt.

Tabelle VIIa (Rohr 3).

Nr. des Versuches	Volumen des diffundierten Gases in ccm v	Druck des diffundierten Gases in cm p	Diffusionszeit in Stunden T	Temperatur der Lösung t	Diffundiertes Volumen pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm, in ccm
1	50,18	82,01	34,1	27,9°	1,490
2	38,44	45,96	14,5	27,4°	1,504
3	33,10	29,74	5,6	47,3°	2,170
4	43,01	60,20	14,9	47,7°	2,143
5	25,63	6,71	1,0	47,7°	2,123
6	42,13	57,71	20,3	26,5°	1,478
7	43,29	61,23	16,3	48,1°	2,007
8	26,09	8,66	1,3	47,5°	2,114
9	24,62	3,88	1,0	18,6°	1,152
10	41,43	55,26	22,7	19,5°	1,245
11	25,06	5,33	1,3	20,7°	1,268
12	43,90	66,32	22,7	28,6°	1,511

Bildet man die Mittelwerte für die beiden letzten Vertikalreihen, entsprechend Gleichung (4), so erhält man:

Tabelle VIIb.

Nr. des Versuches	Temperatur der Lösung t	Diffundiertes Volumen		Differenz
		beobachtet	berechnet	beob. — ber.
1; 2	27,7°	1,493	1,483	+ 0,010
3; 4; 5	47,6°	2,150	2,077	+ 0,073
6	26,6°	1,478	1,447	+ 0,031
7; 8	48,0°	2,017	2,089	— 0,072
9; 10; 11	19,5°	1,241	1,239	+ 0,002
12	28,6°	1,511	1,511	± 0,000

Man sieht aus dieser Reihe, daß der erste und letzte Wert, die für annähernd gleiche Temperatur gelten, nur eine kleine Differenz zeigen.

Stellt man die Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur durch die Gleichung

$$D_t = D_0(1 + \beta \cdot t)$$

dar, so findet man

$$D_0 = 0{,}656; \quad \beta = 0{,}0455.$$

Mit diesen Werten sind die unter „berechnet“ angegebenen Werte in der vorigen Tabelle ermittelt; die Differenzen gegenüber den Beobachtungen sind nur klein.

Die Temperaturkoeffizienten der drei Tabellen VIb; VIc und VIIb sind folgende:

$$\beta = 0{,}037; \ 0{,}042; \ 0{,}0455,$$

während die Werte D_0 sind:

$$D_0 = 0{,}0622; \ 0{,}0643; \ 0{,}656.$$

Die beiden ersten Werte (Tab. VIb und VIc) beziehen sich auf das gleiche Eisenrohr. Es ist bemerkenswert, daß, obschon D_0 für das letzte Rohr (Tab. VIIb) etwa 10 mal so groß ist, wie für das andere (Tab. VIb und VIc) die Temperaturkoeffizienten keine sehr großen Unterschiede zeigen; das Verhältnis des größten und kleinsten der gefundenen Temperaturkoeffizienten ist 1,23.

Die Bestimmung der Temperatur τ des Gases, die zur Reduktion des Volumens auf 0^0 dient, ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Das diffundierte Gas befindet sich zum Teil in dem Eisenrohr, das in der Lösung von der Temperatur t steht, zum Teil in dem Glasrohr, das in seinen verschiedenen Teilen eine verschiedene Temperatur besitzt. Die Temperatur τ wurde durch Anlegen eines Thermometers an das Glasrohr ermittelt; die so bestimmte Temperatur ist in allen Fällen, wo t größer als τ ist, zu klein. Infolgedessen sind die oben bestimmten Werte von β sämtlich zu groß. Um über die Größe des Betrages einen Einblick zu gewinnen, ist für den größten und kleinsten der oben angegebenen Werte von β unter bestimmten Voraussetzungen die Rechnung durchgeführt. Nimmt man an, daß die mittlere Temperatur des Gases sich dadurch bestimme, daß ein Drittel des Gasvolumens die Tem-

peratur t der Lösung und zwei Drittel die Temperatur τ habe, so daß $\tau' = \frac{2\tau + t}{3}$ die Temperatur des Gases darstellt, so erhält man folgendes:

Tabelle	Bisherige Versuche			Neue Versuche		
	τ	t	β	τ'	t	β'
VIb	20,2	43,3	0,0370	27,9	43,3	0,0328
VIIb	18,0	47,8	0,0455	27,9	47,8	0,0389

Der kleinste Wert, den β' unter der gegebenen Annahme erhält, wird also 0,0328. Dieser Wert ist sicher zu klein, da die mittlere Temperatur des abgeschlossenen Gases sicher niedriger ist als 27,9°, das oben für τ' der Rechnung zugrunde gelegt wurde.

Aus den Werten für β geht deutlich hervor, daß die Diffusion sehr stark mit wachsender Temperatur zunimmt. Würde man die Diffusion proportional einer Potenz der absoluten Temperatur setzen, so würde sich diese Potenz mindestens (wenn man für β' 0,0328 setzt) gleich 4,97 ergeben.

Bellati und Lussana haben viel kleinere Temperaturkoeffizienten angegeben, nämlich 0,0042 und 0,0039, die also etwa nur $^1/_{10}$ der von mir gefundenen Werte sind. Die beiden Angaben von Bellati und Lussana sind aus Beobachtungen abgeleitet, die sehr starke Korrektionen erhalten haben, da die in der Zeiteinheit diffundierten Volumina mit wachsender Zeit bedeutend abnahmen. Die Beobachtungen erstrecken sich bei konstant bleibender Stromstärke von 0,061 Amp. auf die Temperaturen 9,3°; 32,8°; 40,2°; 11,9°. Nimmt man das Mittel aus den pro Zeiteinheit diffundierten Volumen, so findet man:

Temperatur	Volumen, auf 0° und 76 cm red., das pro Zeiteinheit diffundierte, in ccm (Nach Bellati und Lussana)
9,3°	0,276
32,8°	0,293
40,2°	0,244
11,9°	0,112

Diese Beobachtungen zeigen, daß die durchtretende Gasmenge am Schluß des Versuches bei 11,9° weniger als die Hälfte von derjenigen war, die im Anfang bei 9,3° diffundierte. Hätte sich das Rohr mit wachsender Zeit nicht geändert, so hätte die letzte Zahl nicht kleiner, sondern etwas größer sein müssen als die erste. Die aus obigen Beobachtungen (nach den angebrachten Korrekturen) abgeleiteten Werte der Temperaturkoeffizienten haben nach Bellati und Lussana nur den Charakter einer groben Annäherung. Ich möchte dazu bemerken, daß solche Beobachtungen, wie die oben angegebenen, meines Erachtens sich überhaupt nicht dazu eignen, um Temperaturkoeffizienten daraus abzuleiten.

7. Die Abhängigkeit der Diffusion von der Stromstärke.

Die Stromstärke wurde bei der nächsten Versuchsreihe im Verhältnis von 4 zu 1 variiert. Die Temperatur der Lösung wurde möglichst konstant gleich 28° gehalten. Die Versuche beginnen mit der größten Stromstärke 0,28 Amp., gehen dann durch 0,14; 0,07; 0,14 Amp. und schließen mit dem Anfangswert, um etwaige Veränderungen des Rohres in Betracht zu ziehen. Es sind in der folgenden Tabelle nur die Mittelwerte mitgeteilt:

Tabelle VIIIa (Rohr 3).

Nr. des Versuches	Stromstärke in Amp.	Diffundiertes Volumen pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm, in ccm
1	0,28	1,511
2; 3	0,14	0,872
4; 5; 6	0,07	0,489
7; 8; 9	0,14	0,888
10; 11; 12	0,28	1,575

Die beiden Werte für 0,28 Amp. unterscheiden sich um 4,2 Prozent; bei 0,14 Amp. beträgt die Differenz 1,8 Prozent. Die Diffusion wächst mit wachsender Zeit. Da die Beob-

achtungen sich um 0,07 Amp. gleichmäßig gruppieren, so genügt es die Mittelwerte zu bilden. Man erhält:

Tabelle VIIIb.

Stromstärke in Amp.	Diffundiertes Volumen pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm, in ccm	Quotient benachbarter Werte
0,28	1,543	
		1,75
0,14	0,880	
		1,80
0,07	0,489	

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die diffundierte Menge langsamer als die Stromstärke wächst. Vergleicht man die beiden Werte für 0,28 und 0,07 Amp., so erhält man für das Verhältnis der diffundierten Mengen 3,16, während das Verhältnis der Stromstärken 4 ist.

Um auch für kleinere Stromstärken eine Beobachtungsreihe zu erhalten, wurde die Beobachtung zwischen 0,16 und 0,04 Amp. durchgeführt. Die Temperatur der Lösung war 23,5 Amp.

Tabelle IXa (Rohr 3).

Nr. des Versuches	Stromstärke in Amp.	Diffundiertes Volumen pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm, in ccm
1; 2	0,08	0,3431
3; 4	0,04	0,1832
5	0,08	0,3481
6; 7	0,16	0,5902
8; 9	0,08	0,3540
10; 11	0,04	0,1923
12; 13	0,16	0,5996
14; 15	0,04	0,1998

Die Werte in der letzten Vertikalreihe zeigen, daß auch hier die Diffusion mit wachsender Zeit wächst.

Um vergleichbare Werte für die verschiedenen Strom-

stärken zu erhalten, werden solche Werte gleicher Stromstärke zusammengefaßt, die einen Wert anderer Stromstärke einschließen; z. B. die Versuche Nr. 1, 2, 5 beziehen sich auf die Stromstärke 0,08 Amp. und schließen die Versuche Nr. 3, 4 ein, die 0,04 Amp. angehören.

Tabelle IXb.

Nr. des Versuches	Diffundiertes Volumen, auf 0° und 76 cm red., pro Stunde in ccm	Stromstärke in Amp.	Quotient der diffundierten Volume	Quotient der Stromstärken
1; 2; 5 3; 4	0,3456 0,1832	0,08 0,04	1,89	2,0
6; 7 5; 8; 9	0,5902 0,3510	0,16 0,08	1,68	2,0
5; 8; 9 3; 4; 10; 11	0,3510 0,1877	0,08 0,04	1,87	2,0
6; 7 3; 4; 10; 11	0,5902 0,1877	0,16 0,04	3,14	4,0
12; 13 10; 11; 14; 15	0,9996 0,1960	0,16 0,04	3,06	4,0
6; 7; 12; 13 8; 9	0,5949 0,3540	0,16 0,08	1,68	2,0

Auch diese Versuche zeigen, daß die Diffusion langsamer als die Stromstärke wächst; denn die Werte in der vorletzten Vertikalreihe sind sämtlich kleiner als die entsprechenden der letzten Vertikalreihe. Da der Quotient der diffundierten Volume bei 0,08 und 0,04 Amp. groß erscheint gegenüber den anderen Quotienten, wurde noch eine Versuchsreihe bei 0,04 und 0,02 Amp. ausgeführt. Da die Diffusion bei dieser Stromstärke schon sehr langsam vor sich geht, wurde die Temperatur der Lösung auf 32,5° gesteigert.

Tabelle Xa.

Nr. des Versuches	Stromstärke in Amp.	Diffundiertes Volumen pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm, in ccm
1; 2	0,04	0,2280
3; 4	0,02	0,1241
5; 6	0,04	0,2267
7; 8	0,02	0,1239
9; 10; 11; 12	0,04	0,2302

Kombiniert man die vorstehenden Versuche so, daß die Beobachtungen für eine Stromstärke von den Beobachtungen für die andere Stromstärke eingeschlossen werden, so erhält man folgende Zusammenstellung.

Tabelle Xb.

Nr. des Versuches	Diffundiertes Volumen, auf 0° und 76 cm red., pro Stunde in ccm	Stromstärke in Amp.	Quotient der diffundierten Volume	Quotient der Stromstärken
1; 2; 5; 6 3; 4	0,2273 0,1241	0,04 0,02	1,83	2,00
5; 6 3; 4; 7; 8	0,2267 0,1240	0,04 0,02	1,83	2,00
5; 6; 9; 10; 11; 12 7; 8	0,2284 0,1239	0,04 0,02	1,84	2,00

Die Werte in der vorletzten Vertikalreihe, die den Quotienten der entsprechenden Volume angeben, stimmen untereinander gut überein. Der Quotient ist hier für die Stromstärken 0,04 und 0,02 Amp. etwas kleiner als nach Tab. IXb für die Stromstärken 0,08 und 0,04 Amp.; es kann die Differenz in Beobachtungsfehlern dieser oder jener Versuche begründet sein. Jedenfalls zeigen die sämtlichen Versuche über-

einstimmend, daß die diffundierte Menge langsamer als die Stromstärke wächst.

Weshalb ist aber die Diffusionsmenge nicht der wirksamen Stromstärke proportional? Da die Oberfläche des Eisenrohres, soweit es in die Lösung eintauchte, etwa 25 qcm betrug, so war die Stromdichte pro qcm bei 0,04 Amp. nur 0,0016 Amp. Auch wenn die Stromstärke von 0,02 auf 0,04 Amp. steigt, ist die diffundierte Menge bei 0,04 Amp. nur 1,84 von jenen bei 0,02 Amp. Die Stromdichte wird man deshalb nicht für die Abweichung von der Proportionalität verantwortlich machen. Die Erscheinung steht vielmehr im Zusammenhange mit der früher nachgewiesenen Tatsache, daß der Wasserstoff durch einen sehr großen äußeren Druck (im § 5 mit y bezeichnet) durch das Eisenrohr hindurchgetrieben wird. Eine Aufklärung über die ganze Erscheinung ergibt sich aus einer Betrachtung von Nernst[1]), die er bei der Behandlung der elektrolytischen Zersetzung wässeriger Lösungen anstellt: „Ein Punkt hat bisher nicht die Beachtung gefunden, die er verdient. Der Druck, mit dem das abgeschiedene Ion gasförmig entweicht oder die Konzentration, mit der es sich löst, hängt lediglich von der Spannung ab, mit der man elektrolysiert; mit anderen Worten, man kann die aktive Masse (im Sinne des Gesetzes der chemischen Massenwirkung von Goldberg und Waage) in ganz beliebiger Weise durch Anwendung verschiedener polarisierender Kräfte variieren. Wir haben es also beispielsweise in der Gewalt, das Chlor an der Anode im Zustande einer mehr als homöopatischen Verdünnung auftreten oder aber mit Drucken, die nach Millionen von Atmosphären zählen, sich entwickeln und chemisch einwirken zu lassen.“

Um zu erfahren, ob die diffundierten Mengen in einem einfachen Zusammenhange mit der Spannung stehen, die bei der Elektrolyse wirksam ist, wurde ein Präzisionsgalvanometer

---

1) W. Nernst, Bericht der Deutschen Chem. Ges. 30. II. S. 1561. 1897 und Theoret. Chemie II. Aufl. S. 675. 1898.

verwendet, das bei M und N (Fig. 2) an die beiden Elektroden Platin und Eisen angelegt wurde. Es wurde die Spannung sowohl während des Stromdurchganges als auch unmittelbar nachdem der Strom abgestellt war, gemessen. Die erste Messung bot keine Schwierigkeit, wohl aber die zweite, weil die Polarisationsspannung außerordentlich schnell abnimmt, auch wenn das Eisen und Platin stromlos in der Lösung steht. Bezeichnet man die Potentialdifferenz an den Elektroden während des Stromdurchganges mit V, jene nach Abstellung des Stromes mit V', so ist die wirksame Potentialdifferenz, welche den Strom durch den Elektrolyten treibt, gleich $(V - V')$. Berücksichtigt man, daß infolge der schnellen zeitlichen Abnahme von V' dieses zu klein gewesen sein kann, so wird $(V - V')$ etwas zu groß sein können. Das Voltmeter ließ 0,1 Volt direkt ablesen und 0,01 Volt sicher schätzen. Die Unsicherheit in $(V - V')$ wird auch bei Berücksichtigung der schnellen Abnahme von V' doch nicht 0,10 Volt überschreiten.

Bei den Beobachtungen, die in den Tabellen IX und X mitgeteilt sind, wurden die Potentialdifferenzen gemessen. Im folgenden ist eine Zusammenstellung gegeben, und zwar zuerst in Tabelle IXa′, welche für je zwei Versuche mit den Nummern in Tabelle IXa die Potentialdifferenzen angibt, ferner eine Tabelle IXb′, welche in der Anordnung IXb entspricht.

Tabelle IXa′.

Nr. des Versuches	Potentialdifferenz in Volt		
	V	V'	$V - V'$
1; 2	5,00	2,84	2,16
3; 4	4,03	2,83	1,20
5	5,00	2,84	2,16
6; 7	6,70	2,86	3,84
8; 9	5,05	2,85	2,20
10; 11	4,07	2,84	1,23
12; 13	6,77	2,88	3,89
14; 15	4,08	2,86	1,22

Tabelle IXb'.

Nr. des Versuches	Potentialdifferenz $V-V'$	Quotient der Potentialdifferenzen	Quotient der diffundierten Volume	Quotient der Stromstärken	Differenz (in Prozenten) von Spalte 4 und 3	Differenz (in Prozenten) von Spalte 4 und 5
Spalte 1	2	3	4	5	6	7
1; 2; 5 3; 4	2,16 1,20	1,80	1,89	2,0	+ 4,8	— 5,8
6; 7 5; 8; 9	3,84 2,19	1,75	1,68	2,0	— 4,2	— 19,0
5; 8; 9 3; 4; 10; 11	2,19 1,215	1,80	1,87	2,0	+ 3,7	— 6,9
6; 7 3; 4; 10; 11	3,84 1,215	3,16	3,14	4,0	— 0,7	— 27,4
12; 13 10; 11; 14; 15	3,89 1,225	3,18	3,06	4,0	— 3,9	— 30,7
6; 7; 12; 13 8; 9	3,865 2,20	1,75	1,68	2,0	— 4,2	— 19,0

Für die Versuche, die in Tabelle Xa ausgeführt sind und die sich auf die Stromstärken 0,04 und 0,02 Amp. beziehen, ergaben sich folgende Potentialdifferenzen.

Tabelle Xa'.

Nr. des Versuches	Potentialdifferenz in Volt V	V'	$V-V'$
1; 2	4,03	2,87	1,16
3; 4	3,55	2,87	0,68
5; 6	4,05	2,87	1,18
7; 8	3,55	2,87	0,68
9; 10; 11; 12	4,10	2,87	1,23

Die folgende Tabelle ist ebenso berechnet wie Tabelle IXb'.

Tabelle Xb′.

Nr des Versuches	Potentialdifferenz $V-V'$	Quotient der Potentialdifferenzen	Quotient der diffundierten Volume	Quotient der Stromstärken	Differenz (in Prozenten) von Spalte 4 und 3	Differenz (in Prozenten) von Spalte 4 und 5
Spalte 1	2	3	4	5	6	7
1; 2; 5; 6 3; 4	1,17 0,68	1,72	1,83	2,00	+ 6,0	— 9,3
5; 6 3; 4; 7; 8	1,18 0,68	1,74	1,83	2,00	+ 4,9	— 9,3
5; 6; 9; 10; 11; 12 7; 8	1,205 0,68	1,77	1,84	2,00	+ 3,8	— 8,7

Die vorstehenden Tabellen zeigen deutlich, was schon früher hervorgehoben wurde, daß die Diffusion langsamer als die Stromstärke wächst; in Spalte (7) sind die in Prozenten ausgedrückten Differenzen sämtlich negativ und steigen bis zu sehr hohen Beträgen (einmal kommt 30,7 Proz. vor) an.

Die Frage, inwieweit die diffundierten Mengen den wirksamen Potentialdifferenzen proportional sind, läßt sich aus Spalte (6) beantworten. In Tabelle IXb′ ist die Maximaldifferenz 4,8 Proz.; die Vorzeichen wechseln. In Tabelle Xb′ wächst die Differenz bis 6 Proz.; das Vorzeichen ist bei den drei Versuchen das gleiche. Diese Versuche beziehen sich auf die gleichen Änderungen der Stromstärke; alle Versuche sind nämlich bei 0,04 bzw. 0,02 Amp. angestellt; die drei Gruppen in Tabelle Xb′ sollten deshalb in ihren Werten übereinstimmen. Daß dies nicht der Fall ist, beweist, daß Beobachtungsfehler vorliegen oder daß Änderungen eingetreten sind, die nicht näher bekannt sind. Dazu kommt, daß die Potentialdifferenz hier schon so klein ist, daß ein Fehler in V' einen sehr großen Einfluß ausübt. Setzt man z. B. bei der Stromstärke von 0,02 Amp. für $(V-V')$ den Wert 0,65 an Stelle von 0,68, das den Beobachtungen entspricht, so erhält man für die drei Quotienten der Potentialdifferenzen (Spalte 3 der Tabelle Xb′)

1,80; 1,82; 1,85; hiermit werden die Differenzen, die der Spalte (6) entsprechen, — 1,6; — 0,5; + 0,5 Proz. Es ergibt sich also, daß die diffundierte Menge bei konstanter Temperatur der wirksamen Potentialdifferenz wenigstens annähernd proportional ist.

Bellati und Lussana fanden, daß bei geringen Stromdichten die diffundierte Menge der Stromstärke proportional ist. Dies Resultat wird durch die obigen Versuche, die zeigen, daß die diffundierte Menge langsamer als die Stromstärke wächst, in dem Beobachtungsbereich nicht bestätigt. Die kleinste der von mir verwendeten Stromstärken war 0,02 Amp., der eine Stromdichte von 0,0008 Amp. pro qcm an dem Eisenrohr entsprach.

Da durch die obigen Versuche im letzten Paragraphen nachgewiesen ist, daß die diffundierte Menge nicht proportional der Stromstärke, sondern annähernd proportional der wirksamen Potentialdifferenz ist, so ist es zweckmäßig, die Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur unter der Bedingung zu ermitteln, daß die wirksame Potentialdifferenz konstant gehalten wird. In den Versuchen des § 6 wurde bei konstanter Stromstärke die pro Zeiteinheit diffundierte Menge bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Mit wachsender Temperatur nimmt aber die wirksame Potentialdifferenz bei konstanter Stromstärke ab. Für das Rohr (3), das in den Versuchen der Tabelle VIIa verwendet wurde, habe ich nachträglich die Änderung der wirksamen Potentialdifferenz mit der Temperatur bei konstanter Stromstärke ermittelt. Die Versuche der Tabelle VIIa wurden bei der Stromstärke von 0,28 Amp. angestellt, und für diese Stromstärke ergab sich:

Stromstärke in Amp.	Temperatur	Potentialdifferenz $(V - V')$
0,28	17,0	9,45
0,28	51,9	5,15

Stellt man die Potentialdifferenz als Funktion der Temperatur dar durch die Gleichung

$$(V-V')_t = (V-V')_0 (1 + \delta t),$$

so erhält man

$$(V-V')_0 = 11{,}5; \quad \delta = -0{,}0106.$$

Bei konstanter Stromstärke ergab sich für die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur

$$D_t = D_0 (1 + 0{,}0455\, t).$$

Soll die Potentialdifferenz konstant bleiben, so wird die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur durch die Gleichung:

$$D_t' = \frac{D_0' (1 + 0{,}455 \cdot t)}{1 - 0{,}0106\, t}$$

oder in erster Annäherung durch

$$D_t' = D_0' (1 + 0{,}0561\, t)$$

dargestellt. Diese starke Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur ist im wesentlichen durch das Eisenrohr selbst bedingt; denn die Eigenschaften des Gases (Molekulargeschwindigkeit usw.) ändern sich gegenüber dem großen Koeffizienten 0,0561 nur wenig.

Resultate.

Ein unten geschlossenes, oben mit einem Glasrohr versehenes Eisenrohr, das in einer einprozentigen wässerigen Lösung von Natronlauge stand, diente als Kathode bei einer Stromzuführung, die durch Platin stattfand. Der an der äußeren Oberfläche des Eisenrohres entwickelte Wasserstoff diffundierte in das Innere des Rohres. Es dauerte lange, bis sich ein stationärer Zustand hergestellt hatte; war dies erreicht, so diffundierte pro Zeiteinheit eine konstante Wasserstoffmenge von außen nach innen.

1. Diese Menge war unabhängig von dem Druck, der im Innern des Rohres herrschte, soweit eine solche Druckänderung (von 0 bis 89 cm Quecksilber) herbeigeführt wurde. Ferner änderte sich die diffundierte Menge nicht, wenn der äußere

Druck, der auf der Lösung und damit auf dem Eisenrohr lastete, von einer auf eine halbe Atmosphäre vermindert wurde. Es geht aus diesen Beobachtungen hervor, daß der wirksame Druck, der den Wasserstoff durch das Rohr von außen nach innen treibt, ganz anderer Art ist, als man zunächst voraussetzen möchte; es ließ sich aus den Versuchen, mit Rücksicht auf die Genauigkeit derselben, eine untere Grenze für den treibenden Druck ableiten; diese Grenze ergibt sich gleich 58 Atmosphären.

2. Die Diffusion wächst mit zunehmender Temperatur bei konstanter Stromstärke ganz bedeutend; setzt man die Diffusion proportional einer Potenz der absoluten Temperatur, so ist diese Potenz wenigstens gleich 5.

3. Die Diffusion wächst bei konstanter Temperatur mit zunehmender Stromstärke, aber nicht dieser proportional, sondern langsamer.

4. Die unter 1. und 3. angegebenen Tatsachen lassen sich einheitlich erklären durch eine von Nernst angegebene Betrachtung, nach welcher der Druck, mit dem bei der elektrolytischen Zersetzung die abgeschiedenen Ionen gasförmig auftreten, nur von der Potentialdifferenz abhängt, durch welche man elektrolysiert; dieser Druck kann sehr groß werden. Wenn man bei den unter 1. erwähnten Versuchen einen großen elektrolytisch hervorgerufenen Druck voraussetzt, der das Gas durch das Rohr treibt, so ist es verständlich, daß eine Druckänderung von einer halben Atmosphäre an der äußeren Wandung, oder von etwa 1,2 Atmosphären im Innern des Rohres keinen erkennbaren Einfluß ausübt. Ferner ist auch der von Bellati und Lussana angegebene Versuch, nach welchem eine Diffusion von außen nach innen stattfindet, obschon im Innern ein Gegendruck von 20 Atmosphären vorhanden ist, nicht mehr auffallend.

5. Bei konstanter Temperatur wurde die diffundierte Menge der wirksamen Potentialdifferenz annähernd proportional gefunden.

März 1905.

Über die Zusammensetzung von Geschwindigkeiten.

Von

FRIEDRICH SCHUR, Karlsruhe.

(Mit 5 Figuren.)

Soweit dem Verfasser die Literatur über den Satz vom Parallelogramm der Geschwindigkeiten bekannt ist, wird dieser Satz weder überall mit der nötigen Präzision ausgesprochen, noch, sofern überhaupt von einem Beweise die Rede ist, mit der den Voraussetzungen entsprechenden Strenge bewiesen. Schon die Aussage, daß ein Körper zwei verschiedene Geschwindigkeiten besitze, entbehrt, sobald nicht auf die diese Geschwindigkeiten hervorrufenden Kräfte Bezug genommen wird, meist derjenigen Bestimmtheit, auf welche ein wirklicher Beweis überhaupt aufgebaut werden kann. Eine solche Bestimmtheit besitzt jedenfalls diejenige Auffassung, bei welcher der Punkt insofern zwei Geschwindigkeiten besitzt, als er sich einmal relativ innerhalb eines starren Körpers und dann mit diesem im absoluten Raume bewegt. Auf Grund dieser Auffassung, die für die geometrische Bewegungslehre wohl ausschließlich in Betracht kommt, wird der Satz vom Parallelogramm der Geschwindigkeiten, z. B. von Königs in seinen Leçons de cinématique p. 84 auf analytischem Wege streng bewiesen, und die folgenden Zeilen bezwecken, den Beweis in elementar-synthetischer Form, wie er für viele Zwecke erwünscht sein mag, zu entwickeln.

§ 1. Geschwindigkeiten einer ebenen Scheibe.

Wir gehen von der bekannten Tatsache aus, daß jede Schiebung einer ebenen Scheibe durch die Aufeinanderfolge

zweier Umwendungen[1]) um parallele Achsen entsteht, deren Abstand gleich der halben Schiebungsgröße ist, und jede Drehung durch die Aufeinanderfolge zweier Umwendungen um zwei sich schneidende Achsen, deren Winkel gleich dem halben Drehungswinkel ist.

Die Aufeinanderfolge zweier Bewegungen eines starren Körpers ist einer doppelten Auffassung fähig. Man kann entweder beide Bewegungen auf feste Elemente beziehen oder man kann die eine als eine Führungsbewegung $\mathfrak{F}$ des starren Körpers und die andere als eine relative Bewegung $\mathfrak{R}$ in Beziehung auf den bewegten Körper ansehen. Die symbolische Identität:

$$\mathfrak{F}\mathfrak{R}P = (\mathfrak{F}\mathfrak{R}\mathfrak{F}^{-1})\,\mathfrak{F}P,$$

in der P irgend einen Punkt bezeichnet und die ihm und seinen entsprechenden Punkten beizulegende Bewegung sich jedesmal auf feste Elemente beziehen soll, zeigt die auch unmittelbar klare Tatsache, daß es für die Endlage des Körpers gleichgültig ist, ob man zuerst die relative Bewegung ausführt und dann die Führungsbewegung oder zuerst diese und dann jene in Beziehung auf die nun veränderte Lage des Körpers. Da es sich bei der Bestimmung der Geschwindigkeiten jedes Punktes nur um die jedesmalige Endlage des Körpers nach je einer unendlich kleinen Bewegung handelt, so werden wir diese stets auf feste Elemente beziehen dürfen, und es wird sich von selbst ergeben, daß auch die Reihenfolge der beiden unendlich kleinen Bewegungen nicht von Belang ist.

Daß sich zwei Schiebungsgeschwindigkeiten ebenso wie die endlichen Schiebungen selbst nach dem Parallelogrammsatze zusammensetzen, ist selbstverständlich, und es ist jedenfalls dieser Fall, den man bei unmittelbarer Aufstellung des Satzes vor Augen zu haben pflegt.

Soll aber das Resultat der Aufeinanderfolge der beiden Drehungen mit den Drehungswinkeln φ_1 und φ_2 um die Pole

1) Vgl. H. Wiener, Theorie der Umwendungen, Leipz. Berichte 1890, S. 13 ff.

O_1 und O_2 gefunden werden, so setzen wir diese Drehungen aus den Umwendungen um die Achsen s und u bzw. u und t (siehe Fig. 1) zusammen und erhalten daher als Resultat eine Drehung um den Pol $O = (s, t)$ mit dem Drehungswinkel $\varphi_1 + \varphi_2$. Man sieht aus der Figur, daß:

$$\sin\frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2} : \sin\frac{\varphi_1}{2} : \sin\frac{\varphi_2}{2} = O_1 O_2 : O O_2 : O_1 O$$

ist, und daß der Pol O in sein Spiegelbild in bezug auf die Achse $O_1 O_2$ übergehen würde, falls die Reihenfolge der beiden Drehungen vertauscht würde. Sind aber φ_1 und φ_2 unendlich klein, so fallen beide Punkte auf die Gerade $O_1 O_2$ und es ist auch in bezug auf das Vorzeichen:

$$O_1 O_2 : O O_2 : O_1 O = \omega : \omega_1 : \omega_2,$$

wo ω_1 und ω_2 die Winkelgeschwindigkeiten der Komponenten und $\omega = \omega_1 + \omega_2$ die Winkelgeschwindigkeit der Resultante sind. Die Komponenten der Geschwindigkeit irgend eines Punktes P sind daher:

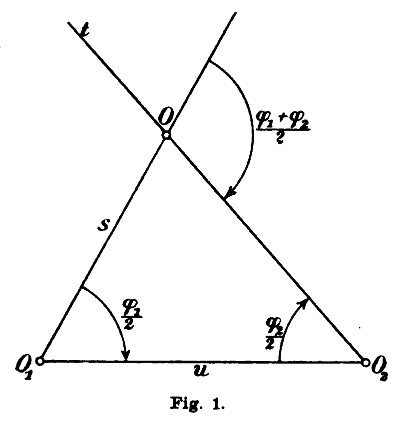


Fig. 1.

$$v_1 = O_1 P \cdot \omega_1, \quad v_2 = O_2 P \cdot \omega_2$$

senkrecht gegen $O_1 P$ bzw. $O_2 P$ und die resultierende Geschwindigkeit ist $v = OP \cdot \omega$ senkrecht gegen OP, so daß $\sphericalangle (v_1, v) = \alpha_1 = \sphericalangle\, O_1 P O$ und $\sphericalangle (v, v_2) = \alpha_2 = \sphericalangle\, O P O_2$ ist. Nun folgt weiter aus Fig. 2:

$$O_1 O \cdot \sin\lambda = O_1 P \cdot \sin\alpha_1, \quad O O_2 \cdot \sin\lambda = O_2 P \cdot \sin\alpha_2,$$

also:

$$O_1 O : O O_2 = O_1 P \cdot \sin\alpha_1 : O_2 P \cdot \sin\alpha_2$$

oder:

$$v_2 : v_1 = \sin\alpha_1 : \sin\alpha_2.$$

Ebenso folgt aus:

$$O_1 O \cdot \sin o_1 = OP \cdot \sin\alpha_1, \quad O_1 O_2 \cdot \sin o_1 = O_2 P \cdot \sin(\alpha_1 + \alpha_2):$$

$$O_1 O : O_1 O_2 = OP \cdot \sin\alpha_1 : O_2 P \cdot \sin(\alpha_1 + \alpha_2)$$

oder:

$$v : v_2 = \sin(\alpha_1 + \alpha_2) : \sin\alpha_1,$$

also:

$$v : v_2 : v_1 = \sin(\alpha_1 + \alpha_2) : \sin\alpha_1 : \sin\alpha_2,$$

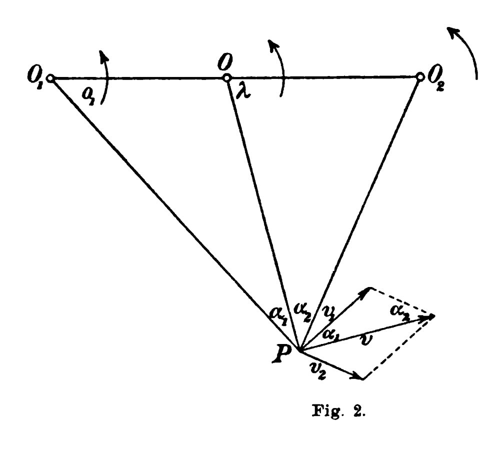


Fig. 2.

worin der Satz vom Parallelogramm der Geschwindigkeiten ausgesprochen ist.

Obwohl dieser Beweis für jedes Vorzeichen der Drehungsgeschwindigkeiten gilt, so mag man ihn größerer Anschaulichkeit wegen zuerst für den in der Figur dargestellten Fall entwickeln, daß die beiden Komponenten gleichen Drehungssinn haben, und hieraus den Fall entgegengesetzten Sinnes herleiten, indem man v_2 als Resultante von v und $-v_2$ auffaßt.

Fällt der Punkt P auf die Gerade $O_1 O_2$ selbst, so fallen die Richtungen der Geschwindigkeiten auf dieselbe zu OP senkrechte Gerade und es wird:

$$O_1 P \cdot \omega_1 + O_2 P \cdot \omega_2 = O_1 O \cdot \omega_1 + O_2 O \cdot \omega_2 = OP \cdot (\omega_1 + \omega_2) = OP \cdot \omega$$

oder:

$$v_1 + v_2 = v.$$

Einer besonderen Behandlung bedarf indessen der Fall, daß $\omega_1 + \omega_2 = 0$ ist, also O ins Unendliche rückt. Dann folgt (siehe Fig. 3) aus $\frac{\Delta s}{2} = O_1 O_2 \cdot \sin\frac{\Delta\varphi}{2}$, daß $v = O_1 O_2 \cdot \omega$ ist, daß folglich:

$$v : v_1 : v_2 = O_1 O_2 : O_1 P : O_2 P = \sin(\alpha_1 + \alpha_2) : \sin\alpha_2 : \sin\alpha_1,$$

also dasselbe Resultat.

Fassen wir hierin wieder v_1 als Resultante von v und $-v_2$ auf, so ergibt sich der Satz auch für die Zusammensetzung einer Drehungs- mit einer Schiebungsgeschwindigkeit, und wir finden, daß die Resultante eine gleiche Drehungs-

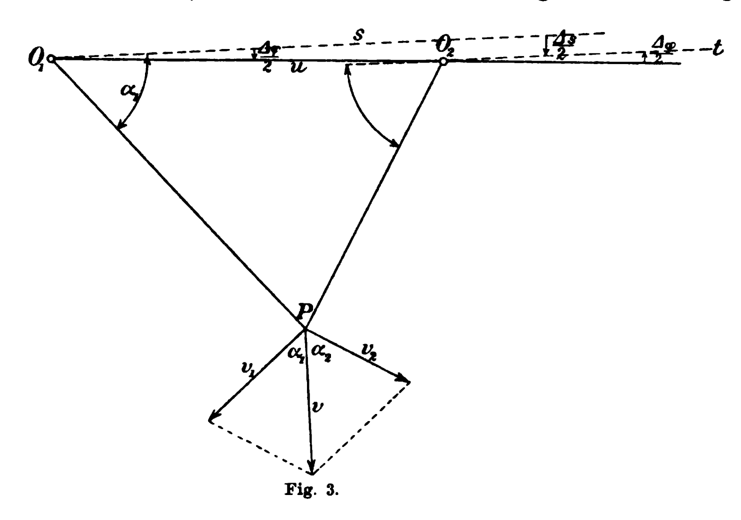


Fig. 3.

geschwindigkeit um einen Pol ist, der aus dem Endpunkte einer vom ersten Pole aus in der Richtung der Schiebung aufgetragenen Strecke $\frac{v}{\omega_1}$ durch Drehung um 90^0 im Sinne der ersten Drehung entsteht.

§ 2. Drehungsgeschwindigkeiten um einen festen Punkt.

Sollen die Drehungen um die durch den Punkt O gehenden, mit Pfeilrichtungen versehenen Achsen a_1 und a_2 mit den Amplituden φ_1 und φ_2 zusammengesetzt werden, so wähle man von der auf a_1 und a_2 senkrechten Geraden durch O diejenige Seite u als Achse, um welche die Drehung im positiven Sinne durch den kleineren Winkel von a_1 nach a_2 führt. Ist dann s diejenige Achse, welche aus u durch Rückwärtsdrehung um a_1 um die Amplitude $\frac{\varphi_1}{2}$ entsteht (siehe Fig. 4), und t diejenige, welche aus u durch Vorwärtsdrehung um a_2 um die Ampli-

tude $\frac{\varphi_2}{2}$ entsteht, so ist die gesuchte resultierende Drehung äquivalent mit der Aufeinanderfolge der Umwendungen um die Achsen s, u; u, t, also die Drehung um die auf s und t senkrechte Achse a_3 mit der Amplitude $\varphi_3 = 2 \measuredangle (s, t)$, wobei die Pfeilrichtung von a_3 wieder so zu wählen ist, daß der positive Drehungssinn durch den $\measuredangle (s, t)$ von s nach t führt. Da das

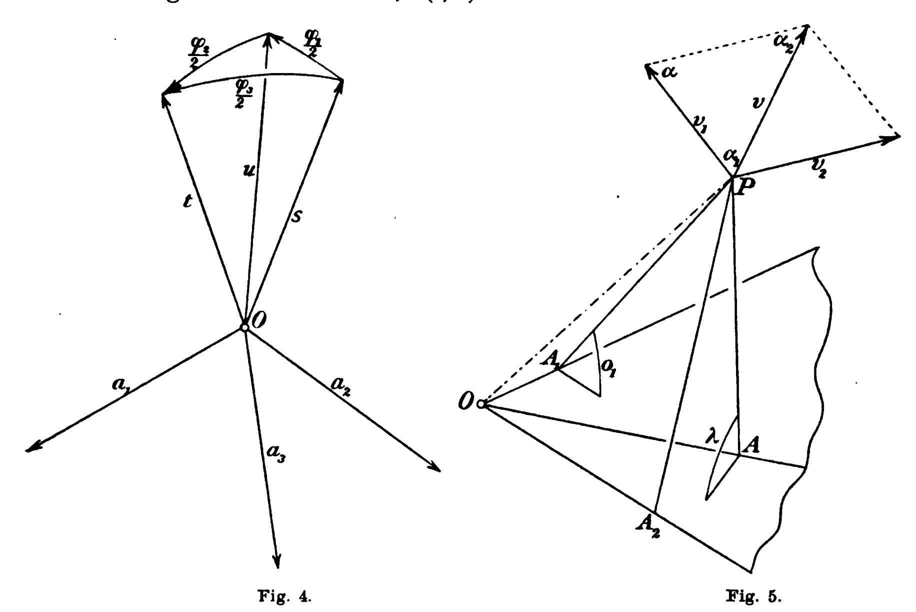


Fig. 4. Fig. 5.

Dreikant $a_1 a_2 a_3$ das Polardreikant des Dreikants tsn ist, so gelten die Formeln:

$$\sin \frac{\varphi_1}{2} : \sin \frac{\varphi_2}{2} : \sin \frac{\varphi_3}{2} = \sin (a_3, a_2) : \sin (a_1, a_3) : \sin (a_1, a_2).$$

Ersetzen wir daher φ_1, φ_2, φ_3 durch ihre Differentiale und bezeichnen mit ω_1, ω_2 die gegebenen, mit ω die resultierende Winkelgeschwindigkeit, so geht diese um eine Achse a in der Ebene $[a_1, a_2]$ vor sich, die bestimmt ist durch:

$$\sin (a, a_2) : \sin (a_1, a) : \sin (a_1, a_2) = \omega_1 : \omega_2 : \omega.$$

Hierin liegt zugleich der Satz, daß sich die ihren Achsen auf-

getragenen Winkelgeschwindigkeiten wie Vektoren zusammensetzen.

Fällen wir nun von irgend einem Punkte P aus die Lote $PA = r$, $PA_1 = r_1$, $PA_2 = r_2$ auf die drei Achsen a, a_1, a_2 (siehe Fig. 5), so ist wieder $v = r\omega$, $v_1 = r_1\omega_1$, $v_2 = r_2\omega_2$ und die Winkel $\alpha = (v_1, v_2)$, $\alpha_1 = (v_1, v)$ und $\alpha_2 = (v, v_2)$ gleich den Flächenwinkeln $OP(A_1, A_2)$, $OP(A_1, A)$ und $OP(A, A_2)$. Setzen wir daher weiter:

$$\sphericalangle AOP = \varrho, \quad \sphericalangle A_1OP = \varrho_1, \quad \sphericalangle A_2OP = \varrho_2,$$

so folgt aus dem Sinussatz:

$$\sin(a_1, a) : \sin\alpha_1 = \sin\varrho_1 : \sin\lambda$$

und:

$$\sin(a, a_2) : \sin\alpha_2 = \sin\varrho_2 : \sin\lambda,$$

also:

$$\sin\varrho_1 \sin\alpha_1 : \sin\varrho_2 \sin\alpha_2 = \omega_2 : \omega_1,$$

d. h.

$$v_1 : v_2 = \sin\alpha_2 : \sin\alpha_1.$$

Ebenso folgt aus:

$$\sin(a_1, a) : \sin\alpha_1 = \sin\varrho : \sin o_1$$

und

$$\sin(a_1, a_2) : \sin\alpha = \sin\varrho_2 : \sin o_1,$$

daß:

$$\sin\varrho \sin\alpha_1 : \sin\varrho_2 \sin\alpha = \omega_2 : \omega,$$

d. h.

$$v : v_2 = \sin\alpha : \sin\alpha_1.$$

Hiermit ist der Satz vom Parallelogramm der Geschwindigkeiten auch für sich schneidende Achsen bewiesen. Fällt P in die Ebene OA_1A_2, so folgt der Satz aus der Gleichung:

$$\begin{aligned}\omega_1 \sin(A_1OP) + \omega_2 \sin(A_2OP) \\ &= (\omega_1 \sin(A_1OA) + \omega_2 \sin(A_2OA)) \cos(AOP) \\ &+ (\omega_1 \cos(A_1OA) + \omega_2 \cos(A_2OA)) \sin(AOP) \\ &= \omega \sin(AOP).\end{aligned}$$

§ 3. Zusammensetzung beliebiger Geschwindigkeiten.

Um nunmehr den Parallelogrammsatz als allgemein gültig einzusehen, bemerken wir zuvörderst, daß eine Winkel- mit einer Schiebungsgeschwindigkeit sicher nach diesem Satze zusammen-

gesetzt werden kann, wenn die Richtung der letzteren entweder senkrecht oder parallel zur Achse der ersteren ist. Denn der erste Fall wurde in § 1 bewiesen und der zweite Fall ergibt sich aus der Überlegung, daß es sich bei ihm nur um die Zusammensetzung zweier Schiebungsgeschwindigkeiten innerhalb der abgewickelten Zylinderfläche handelt, auf der die Bewegung jedes Punktes vor sich geht; es entsteht so die Schraubungsgeschwindigkeit.

Soll daher weiter eine Drehungsgeschwindigkeit mit einer Schiebungsgeschwindigkeit beliebiger Richtung zusammengesetzt werden, so zerlegen wir letztere in eine erste senkrecht und eine zweite parallel zur Drehungsachse. Dann wird durch Zusammensetzung der Drehungsgeschwindigkeit mit der ersten Schiebungsgeschwindigkeit nur die Drehungsachse parallel verschoben, so daß die Teilresultante auch mit der zweiten Schiebungsgeschwindigkeit nach dem Parallelogrammsatze zusammengesetzt werden kann.

Handelt es sich also um die Zusammensetzung zweier Drehungsgeschwindigkeiten um beliebige Achsen, so zerlege man die zweite in eine Drehungsgeschwindigkeit um eine parallele die erste Drehungsachse schneidende Achse und eine dazu senkrechte Schiebungsgeschwindigkeit (siehe den Schluß von § 1). Dann setzen sich die beiden Drehungsgeschwindigkeiten nach § 2 dem Parallelogrammsatze gemäß zu einer ebensolchen zusammen, und diese kann, wie eben bewiesen wurde, mit der Schiebungsgeschwindigkeit ebenfalls nach dem Parallelogrammsatze zusammengesetzt werden.

Da sich eine Schraubengeschwindigkeit mit einer Schiebungsgeschwindigkeit dem obigen gemäß nach dem Parallelogrammsatze zusammensetzt, so folgt endlich auch, daß sich irgend zwei Schraubengeschwindigkeiten nach diesem zusammensetzen. Denn bei allen diesen hierbei vorzunehmenden Zerlegungen und Bildungen von Teilresultanten gilt sowohl das kommutative als das assoziative Gesetz.

Hierdurch ist der Satz vom Parallelogramm der Geschwindigkeiten in seinem vollen Umfange bewiesen.

Über Anordnung und Aufbau der Geometrie.

Von

LOTHAR HEFFTER, Aachen.

Wenn wir den heute gegebenen Anlaß nicht zu einer für den Physiker unmittelbar brauchbaren mathematischen Spezialuntersuchung, sondern zu einer zusammenfassenden Betrachtung allgemeinerer Natur über die Anordnung und den Aufbau der Geometrie benutzen, so muß als Entschuldigung hierfür dienen, daß der Physiker an einer möglichst anregenden und klärenden Gestaltung des über die untersten Elemente hinausstrebenden Unterrichts in der Geometrie ja fast das gleiche Interesse hat wie der reine Mathematiker. Gerade diesem Unterrichte aber sollte das im folgenden zu skizzierende Idealbild stets vor Augen stehen, das sich nach unserer Meinung als notwendige Konsequenz gewisser Resultate von Cayley[1]) ergibt, und auf das auch mehrere andere Autoren schon hingewiesen haben[2]), ohne daß es doch bisher die ihm gebührende

1) Cayley, A sixth memoir on quantics, Philos. Trans. t. 149 (1859), S. 61—90; Coll. Math. Papers, Vol. II, 1889, S. 561 ff.

2) F. Klein, Vergleichende Betrachtungen über neuere geometrische Forschungen, Erlangen 1872; abgedruckt in Math. Ann., Bd. 43 (1893), S. 63 ff. — S. auch verschiedene autographierte Vorlesungen desselben Verfassers.

E. Study, Über Bewegungsinvarianten und elementare Geometrie, Leipz. Ber. 1896, 649 ff.

Vgl. auch das soeben erschienene Werk von K. Th. Vahlen, Abstrakte Geometrie, Leipzig, Teubner, 1905.

Verbreitung gefunden hätte. Vielleicht erklärt sich dies nur dadurch, daß es an einem völlig elementaren Ausdruck der Sache gefehlt hat, wie er in den nachfolgenden Blättern angedeutet wird.[1]) Freilich ist es wohl eine unleugbare Tatsache, daß der Anfänger am leichtesten in eine Wissenschaft eingeführt wird, wenn er in den Hauptzügen dem Gange folgt, den die Wissenschaft selbst im Laufe der Zeiten genommen hat, gerade wie nach entwicklungstheoretischer Meinung die embryonale Entwicklung des Einzelwesens eine gedrängte Wiederholung derjenigen ist, die seine Vorfahren im Laufe der Jahrtausende durchgemacht haben. Denn die ältesten Ergebnisse einer Wissenschaft werden natürlich im allgemeinen auch die der Anschauung am nächsten liegenden sein. Allein, wenn sich dann später ein sachliches Entwicklungsprinzip aufstellen läßt, das noch dazu mit der Anschaulichkeit sehr wohl vereinbar ist, so sollte es dem vorgeschrittenen Jünger der Wissenschaft nicht vorenthalten werden.

Wir beginnen mit einer Analyse des fertigen Bildes der Geometrie, um dabei das Anordnungsprinzip des gesamten Stoffes zu erläutern, auf das es uns wesentlich ankommt. Dann erst soll skizziert werden, wie sich unter der Herrschaft dieses Anordnungsprinzips der Aufbau der Geometrie vollzieht.

Als geometrische Elemente, d. h. als die einfachsten Objekte, mit denen es die Geometrie zu tun hat, betrachten wir den Punkt, die Ebene und die Gerade.

Die Geometrie befaßt sich mit den Beziehungen, die zwischen mehreren Elementen derselben oder verschiedener Art

---

1) Teilweise findet sich der Inhalt dieses Aufsatzes in dem Vortrage „Über das Lehrgebäude der Geometrie usw.“, den der Verf. auf der Naturforscherversammlung zu Kassel 1903 gehalten hat (s. Jahresbericht d. Deutsch. Math.-Ver. Bd. 12 (1903), S. 490 ff.) — In dem Lehrbuch der analytischen Geometrie, das er gemeinsam mit C. Koehler in Heidelberg herausgibt und dessen erster Band in allerkürzester Zeit bei Teubner erscheinen wird, ist der hier gezeichnete Lehrgang mit gewissen, dem Interessen-Niveau jüngerer Leser gemachten Zugeständnissen im einzelnen durchgeführt.

stattfinden können. Als die drei elementaren Beziehungen betrachten wir:

Die Inzidenz verschiedenartiger Elemente (ein Punkt liegt auf einer Geraden, in einer Ebene, eine Gerade in einer Ebene);

die Parallelität zweier Ebenen, einer Geraden und einer Ebene, zweier Ebenen;

die Orthogonalität einer Geraden und einer Ebene, zweier Geraden, zweier Ebenen.

Die Parallelität dient zur Einführung der uneigentlichen (unendlich fernen) Ebene mit allen ihren Punkten und Geraden. Denkt man umgekehrt diese gegeben, so kann danach die Parallelität durch eine Inzidenz mit der uneigentlichen Ebene erklärt werden. Ebenso dient die Orthogonalität zur Definition des imaginären Kugelkreises. Denkt man umgekehrt diesen gegeben, so kann danach auch die Orthogonalität auf Inzidenzen zurückgeführt werden.

Die drei elementaren Beziehungen genügen nun zur Definition derjenigen drei Transformationsarten des Punkt-Ebenen-Raumes, die schon von Möbius[1]) behandelt wurden und die wir zur Klassifikation der (Euklidischen) Geometrie, d. h. zur Unterscheidung dreier Abstufungen in der Geometrie benutzen wollen. Wir nennen nämlich eine Transformation des Raumes, die jedes Element ein-eindeutig in ein gleichartiges überführt,

kollinear oder projektiv, wenn sie alle Inzidenzen erhält,

affin, wenn sie alle Inzidenzen und Parallelitäten erhält,

ähnlich oder äquiform, wenn sie alle Inzidenzen, Parallelitäten und Orthogonalitäten erhält. (Eine kollineare Transformation des Raumes verdient auch den zweiten Namen „projektiv", weil jedes im Raume enthaltene Grund-

1) Möbius, Barycentrischer Calcül, 1827; ges. Werke, Bd. I, Leipzig 1885.

gebilde I. und II. Stufe bei ihr in ein solches übergeht, in das es auch durch Projizieren und Schneiden übergeführt werden kann. Eine affine Transformation ist eine solche projektive, bei der die uneigentliche Ebene, eine äquiforme ist eine solche affine, bei der der imaginäre Kugelkreis in sich selbst übergeht). Die Gesamtheit dieser Transformationen bildet bzw. die projektive, affine, äquiforme Gruppe von Transformationen des Raumes.

Demgemäß nennen wir nun projektive — affine — äquiforme Geometrie den Inbegriff derjenigen Beziehungen zwischen den Elementen, die bei sämtlichen Transformationen der gleichnamigen Gruppe erhalten bleiben.

Da die äquiforme Gruppe eine Untergruppe der affinen, diese eine Untergruppe der projektiven Gruppe ist, so umfaßt von den drei Abstufungen der Geometrie umgekehrt die affine Geometrie die projektive, die äquiforme die affine als Teilgebiet. Nennen wir den in der affinen Geometrie zur projektiven noch hinzutretenden Teil Parallelmetrik, den in der äquiformen zur affinen noch hinzukommenden Orthogonalmetrik, so können wir nach einer oben gemachten Bemerkung sagen: Durch Auszeichnung der uneigentlichen Ebene erweitert sich die projektive Geometrie um die Parallelmetrik zur affinen, durch Auszeichnung des imaginären Kugelkreises innerhalb der uneigentlichen Ebene erweitert sich die affine Geometrie um die Orthogonalmetrik zur äquiformen Geometrie.

Da nun eine ein-eindeutige Transformation des Punkt-Ebenen-Raumes allein durch die Erhaltung aller Inzidenzen als projektiv charakterisiert war, so muß auch jede bei allen projektiven Transformationen unzerstörbare Beziehung, d. h. jede projektive Beziehung zwischen den Elementen allein auf Inzidenzen zurückführbar, d. h. eine Kombination oder eine logische Folge von Inzidenzen sein. Ist nämlich A eine projektive Beziehung zwischen Elementen, so folgt (nach den Definitionen der projektiven Transformation und der pro-

jektiven Beziehung) allein aus der Erhaltung aller Inzidenzen bei einer Transformation T die Erhaltung von A bei dieser Transformation. Besäße nun A ein Merkmal M, das nicht eine Folge von Inzidenzen wäre, so würde dessen Erhaltung und damit die von A selbst noch nicht aus der Erhaltung aller Inzidenzen bei T folgen. Mithin muß A eine Kombination von Inzidenzen oder eine logische Folge von solchen sein. Ebenso schließen wir, daß jede affine Beziehung allein auf Inzidenzen und Parallelitäten, jede äquiforme Beziehung allein auf Inzidenzen, Parallelitäten und Orthogonalitäten zurückführbar ist.

Dieses Resultat gewinnt an Bedeutung, wenn man sich überlegt, daß mit der äquiformen Geometrie der allein Interesse gewährende Bereich der geometrischen Beziehungen zwischen Punkten, Ebenen, Geraden erschöpft ist. Denn daß die bei allen (gleichsinnig und ungleichsinnig) kongruenten (also Bewegungs- und Spiegelungs-)Transformationen invarianten Beziehungen die speziellsten sind, die noch geometrisches Interesse gewähren, liegt auf der Hand. Diese kongruenten Transformationen gehen aber aus den äquiformen hervor, sobald die Forderung, daß die Größe aller Abstände absolut ungeändert bleibt, hinzugenommen wird. Die zur äquiformen Geometrie in der „Kongruenz-Geometrie" (wie wir sie nennen müßten) noch hinzutretenden Beziehungen sind also auf die absolute Größe von Strecken zurückführbar, d. h. auf Aussagen wie „eine Strecke ist 1 cm lang" und dergl.[1]). Solchen, lediglich auf den Maßstab der Figuren bezüglichen Aussagen können wir aber ein eigentlich geometrisches Interesse nicht mehr zusprechen, und so gelangen wir zu dem Ergebnis, daß der ganze Bereich derjenigen Beziehungen zwischen den Elementen, die ein wirklich geometrisches Interesse darbieten, durch die drei elementaren Beziehungen der Inzidenz, der Parallelität, der Ortho-

---

1) Daß z. B. die Dreiecks-Kongruenzsätze bereits in die äquiforme Geometrie gehören, bedarf kaum der Erwähnung.

gonalität und die auf sie zurückführbaren erschöpft wird.

Ausgeschlossen von dem Begriff der „geometrischen" Beziehung sind hierbei zunächst — um die erste Übersicht nicht zu erschweren — die „Orientierungen" einer nicht ganz in einer Ebene oder einem Bündel liegenden räumlichen Figur, d. h. diejenigen Eigenschaften, die mit den Worten „links" und „rechts" bezeichnet werden. Wollen wir sie als „geometrische" mitrechnen, so müssen wir bei den Transformationen des Raumes noch gleichsinnige und ungleichsinnige unterscheiden und uns auf die Betrachtung der Gruppen gleichsinniger Transformationen beschränken. Jede der drei Abstufungen der Geometrie handelt dann außer von den bisher genannten Beziehungen auch noch von Orientierungen.

Die vollzogene Auflösung der Geometrie in drei Abstufungen, nicht bloß in „projektive" und „metrische" Geometrie möchten wir besonders betonen. Man kann die äquiforme Geometrie mit einem Gemälde vergleichen, dessen Zeichnung durch die projektive Geometrie geliefert wird und dessen Färbung sich aus zwei Grundfarben zusammensetzt: die eine, die Parallelmetrik, wird beim Aufsteigen zur affinen, die andere, die Orthogonalmetrik, bei dem weiteren Aufsteigen zur äquiformen Geometrie aufgetragen. Geht man also von der projektiven Geometrie direkt zur äquiformen über, so verzichtet man auf die Auflösung des bunten Farbengemisches in die beiden Grundfarben. Daß aber gerade diese Auflösung sich als besonders klärend erweist, möge an dem Beispiel der Theorie der Kegelschnitte kurz erläutert werden. Die projektive Klassifikation der Kegelschnitte kennt nur einen einzigen reellen nicht entarteten Kegelschnitt; die affine Klassifikation spaltet diesen in Ellipse, Hyperbel, Parabel; die äquiforme Geometrie erst erkennt im Kreis und in der gleichseitigen Hyperbel ausgezeichnete Spezialfälle. Die Begriffe Pol und Polare gehören der projektiven Geometrie an, Mittelpunkt, Durchmesser, Asymptoten der affinen, Achsen, Hauptachsen, Brennpunkte der äquiformen Geometrie. Wie in der affinen

Geometrie der Mittelpunkt als Pol der parallelmetrisch ausgezeichneten uneigentlichen Geraden eingeführt wird, so werden in der äquiformen Geometrie zunächst zwei imaginäre Durchmesser als Polaren der orthogonalmetrisch ausgezeichneten Kreispunkte eingeführt. Die Hauptachsen des Kegelschnittes sind dann die Geraden, die sowohl die Asymptoten als auch jene Kreispunktpolaren harmonisch trennen.

Bei der Wahl der Namen „Parallel-“ und „Orthogonalmetrik“ glaubten wir uns dem sehr verbreiteten, auch sonst schon oben benutzten Sprachgebrauch anschließen zu sollen, der alles nicht Projektive als metrisch bezeichnet. Lieber hätten wir sonst etwa „Parallel-“ und „Orthogonalgeometrie“ gesagt, weil in dem Worte „Geometrie“ die Erinnerung an das freilich auch darin enthaltene „Messen“ sich vielmehr abgeschliffen hat als in dem Worte „Metrik“. Die Quelle alles Messens liegt ja aber bei der von uns vertretenen Cayleyschen Auffassung schon in der projektiven Geometrie und muß in der harmonischen Paarung erblickt werden, weil sie die einfachste projektive Beziehung ist, die zu gegebenen Elementen ein weiteres eindeutig bestimmt. Alles weitere Messen besteht dann in einer Abzählung harmonischer Würfe, d. h. in der Bestimmung von Doppelverhältnissen gegebener Elemente, die man ja trotz jenes Sprachgebrauches zutreffend auch geradezu als „projektive Maßbestimmung“ bezeichnet. Am besten wäre also wohl die Definition: „Irgend eine Beziehung enthält eine Maßbestimmung, wenn bei ihrer Zurückführung auf Inzidenzen (die — falls die uneigentliche Ebene und der imaginäre Kugelkreis gegeben sind — stets möglich ist) die harmonische Paarung (die ja selbst wieder auf Inzidenzen zurückführbar ist) *notwendigerweise* auftritt. Jede andere Beziehung heißt eine reine Lagenbeziehung.“ Hierbei wäre dann das Ergebnis, daß in der projektiven Geometrie und Parallelmetrik sowohl reine Lagenbeziehungen als auch mit Maßbestimmung behaftete, in der Orthogonalmetrik aber nur Beziehungen der letzteren Art auftreten.

Die bisherigen Erörterungen sind eine Ausführung und

Ausdehnung dessen, was Cayley [1]) in den Worten zusammenfaßt: „Metrical geometry is thus a part of descriptive geometry, and descriptive geometry is all geometry ...". Wir ziehen daraus die Konsequenz, daß die Darstellung mit der projektiven Geometrie zu beginnen hat, daß sie durch Auszeichnung der uneigentlichen Elemente zunächst nur zur affinen Geometrie und diese endlich erst durch Auszeichnung des Kugelkreises innerhalb der uneigentlichen Ebene zur äquiformen Geometrie zu erweitern ist.

Aber so einfach und schön dieses Prinzip ist, so ordnend und klärend es wirkt, so scheint es doch — zumal bei Benutzung des analytischen Gewandes — noch immer nicht zum leitenden Gesichtspunkt einer mit den Elementen beginnenden und nicht bloß in bezug auf die projektive Geometrie ausführlichen Darstellung gemacht worden zu sein. Die übrigens nur selten die analytische Form benutzenden Lehrbücher der projektiven Geometrie verschmähen es meist, diese nachher noch in beträchtlichem Umfang zur affinen und äquiformen Geometrie auszubauen, oder lassen doch die scharfe Unterscheidung zwischen den beiden letzteren Abstufungen vermissen. Die andern aber betreten, ohne überhaupt solche Unterscheidungen zu machen, sogleich das ganze Gebiet der äquiformen Geometrie und verabreichen höchstens zum Schluß wie einen Leckerbissen für besondere Feinschmecker eine kurze Darstellung des Cayleyschen Gedankens.

Und doch verdiente jenes Anordnungsprinzip sich in den weitesten Kreisen einzubürgern. Man sollte bei jedem geometrischen Problem zunächst fragen, ob es der projektiven Geometrie, der Parallelmetrik oder der Orthogonalmetrik angehört, bzw. von welchen Teilen des Problems das eine oder andere gilt. Eine solche Kritik des Problems birgt den Lohn in sich, daß man von vornherein auf den Charakter der naturgemäßesten Lösungsmethode hingewiesen wird. — Aber neben den ästhetischen und orientierenden Vorzügen dieses Prinzips

1) a. a. O. S. 592.

darf auch auf seine Fruchtbarkeit hingewiesen werden. Liegt es doch auf der Hand, daß eine konsequente Durchführung jener Methode nicht nur zur Aufstellung aller projektiven Sätze, die die Quelle von äquiformen sind, zwingt, sondern daß auch umgekehrt die leicht zu vollziehende systematische Spezialisierung projektiver Sätze einen vollständigeren Inhalt der affinen und äquiformen Geometrie liefert als die mehr oder minder dem Zufall unterworfene direkte Aufsuchung der Sätze der letzteren. — Daß endlich durch eine derartige Darstellung der Euklidischen Geometrie die Wege für die Entwicklung einer absoluten Geometrie vorbereitet sind, braucht kaum gesagt zu werden.

Nunmehr wollen wir andeuten, wie sich unter den angegebenen Gesichtspunkten der Aufbau der Geometrie vollzieht.

Schon die Axiome teilen wir in projektive, parallelmetrische und orthogonalmetrische ein und unterscheiden die ersteren nach Hilbert[1]) weiter als Verknüpfungs- Anordnungs- und Stetigkeitsaxiome. Als wesentlichste Verknüpfungsaxiome nennen wir die folgenden:

Zwei Punkte haben eine und nur eine Gerade gemein.	Zwei Ebenen haben eine und nur eine Gerade gemein.
Zwei Gerade, die eine Ebene gemein haben, haben auch einen und nur einen Punkt gemein.	Zwei Gerade, die einen Punkt gemein haben, haben auch eine und nur eine Ebene gemein.
Wenn zwei Punkte einer Geraden in einer Ebene liegen, so liegen alle Punkte der Geraden in dieser Ebene.	Wenn zwei Ebenen einer Geraden durch einen Punkt gehen, so gehen alle Ebenen der Geraden durch diesen Punkt.

Nehmen wir nachher das (parallelmetrische) Parallelenaxiom hinzu „durch jeden Punkt außerhalb einer gegebenen Ebene gibt es eine und nur eine Ebene, die mit der

1) D. Hilbert, Grundlagen der Geometrie, Leipzig 1899, § 1; 2. Aufl. 1903.

gegebenen Ebene keinen Punkt gemein hat und zu dieser parallel genannt wird", so steht dieses durch den ersten Teil seiner Aussage mit den Verknüpfungsaxiomen zum Teil im Widerspruch. Zu dessen Lösung ist die Einführung einer uneigentlichen (gedachten) Ebene mit allen ihren Punkten und Geraden notwendig und hinreichend. Auf diese Weise ist der Raum dahin ergänzt, daß die Verknüpfungsaxiome ausnahmslos gelten, und vom Parallelenaxiom braucht nun nicht mehr die Rede zu sein.

Als Anordnungsaxiome kann man etwa die von Enriques[1]) aufgestellten Axiome IV und V benutzen: „IV. Die Elemente eines Gebildes I. Stufe können in einer natürlichen zyklischen Anordnung von doppeltem Sinne, von denen der eine die Umkehrung des andern ist, vorgestellt werden." — „V. Wenn zwei Gebilde I. Stufe perspektiv sind und ein Element sich auf dem einen bewegt und ein Segment beschreibt, so bewegt sich auch das entsprechende Element auf dem andern, indem es ein Segment beschreibt." Dann folgt wie a. a. O. nur unter Benutzung projektiver Axiome der Beweis des Desarguesschen Satzes, — die Definition harmonischer Würfe durch das vollständige Viereck oder Vierseit, — die Eindeutigkeit des vierten harmonischen Elementes auf Grund des Desarguesschen Satzes, — die Invarianz der harmonischen Paarung bei allen projektiven Transformationen.

Mit der harmonischen Paarung ist also nach einer oben gemachten Bemerkung bereits die Grundlage aller Maßbestimmung, der „projektive Maßstab", gegeben. Um aber mit ihm „messen" zu können, d. h. um vier beliebig gegebenen Elementen eines Grundgebildes I. Stufe, z. B. vier Punkten einer Punktreihe, eine Zahl als ihr Doppelverhältnis zuzuordnen, namentlich also auch zur Einführung eines Koordinatensystems bei analytischer Darstellung brauchen wir nun ein Stetigkeitsaxiom. Am zweckmäßigsten ist wohl etwa folgende projektive

1) F. Enriques, Vorlesungen über projektive Geometrie, deutsch von Fleischer, Leipzig, Teubner, 1903, S. 22 ff.

Fassung des Dedekindschen Axioms[1]): „Ist A ein beliebiger fester Punkt einer Geraden g, und zerfallen alle Punkte von g in zwei Klassen K_1, K_2 von der Art, daß für jeden Punkt P_1 aus K_1 und P_2 aus K_2 die drei Punkte P_1, A, P_2 in dieser Reihenfolge denselben Richtungssinn darstellen, so gibt es einen und nur einen Punkt B auf g, der zusammen mit A diese Trennung bewirkt, d. h. der von A durch je zwei Punkte aus verschiedenen Klassen getrennt wird.“ Denn aus diesem Axiom kann mit Hilfe des Satzes vom Fluchtpunkt der harmonischen Reihe die projektive Fassung des Archimedischen Axioms hergeleitet werden[2]), und dieses ist unmittelbar dazu geeignet, um mittels des Möbiusschen Netzes[3]) irgend vier Punkten einer Geraden eine bestimmte Zahl als Doppelverhältnis zuzuweisen, nachdem dreien von ihnen die Zahlen 0, 1, ∞ zugewiesen sind. Das Dedekindsche Axiom selbst aber wird wieder gebraucht, um umgekehrt zu zeigen, daß durch jeden Wert jenes Doppelverhältnisses der vierte Punkt eindeutig bestimmt ist.

Hiermit sind dann die Fundamente für die projektive Geometrie gelegt.

Der Ausbau der projektiven Geometrie zur affinen durch Hinzufügung der Parallelmetrik erfordert nun, — nachdem das Parallelenaxiom schon vorher ausgenutzt und da es jetzt nicht von neuem heranzuziehen ist, — keine neuen Axiome, soweit es sich um die logisch einwandfreie Aufstellung aller hierzu notwendigen Definitionen handelt. Wohl aber sind gewisse parallelmetrische Kongruenzaxiome zur Motivierung dieser Definitionen nötig, d. h. dazu, um ihren Inhalt mit der Anschauung in Einklang zu setzen. Wir nennen diese Kongruenzaxiome parallelmetrisch, weil es sich bei ihnen nur um die Kongruenz solcher Figuren handelt, die auch nach

1) Vgl. hierzu L. Balser, Über den Fundamentalsatz der projektiven Geometrie, Math. Ann. Bd. 55 (1902) S. 293 ff.

2) Vgl. L. Balser a. a. O.

3) Vgl. M. Pasch, Vorlesungen über neuere Geometrie, Leipzig, Teubner, 1882, §§ 15 und 21.

einer beliebigen affinen (nicht nur äquiformen) Transformation des Raumes kongruent bleiben. Hat man z. B. schon in der projektiven Geometrie für ein Punktepaar A, B mit bestimmtem ersten und zweiten Punkt den Namen „Strecke" eingeführt, so kann jetzt in der affinen Geometrie der „Mittelpunkt" M der eigentlichen Strecke AB als der zu A, B, U gehörige vierte harmonische Punkt definiert werden, wenn U der uneigentliche Punkt der Geraden AB ist. Um aber zu beweisen, daß im Sinne der Anschauung $AM = MB$ ist, d. h. daß diese Stücke der Geraden zur Deckung gebracht werden können, braucht man eines der gedachten Kongruenzaxiome. Entsprechendes gilt, wenn jetzt das Verhältnis zweier parallelen Strecken durch ein gewisses Doppelverhältnis definiert wird und die Strecken „gleich" oder „kongruent" genannt werden, falls jenes Doppelverhältnis den Wert Eins hat, — wenn wir (in der Ebene) das Flächenverhältnis zweier Dreiecke mit gemeinsamer Seite durch ein Doppelverhältnis definieren, darauf das Flächenverhältnis zweier beliebigen Dreiecke zurückführen und wieder unter gewissen Bedingungen von „Flächengleichheit" der beiden Dreiecke reden, usw.

In der affinen Geometrie der Ebene z. B. ist dagegen noch nicht die Rede von dem Verhältnis nichtparalleler Strecken; es ist die Rede von Parallelogrammen, noch nicht von Rechtecken, von Ähnlichkeit und Kongruenz ähnlich liegender Figuren, noch nicht beliebig liegender, natürlich noch nicht von rechten, spitzen, stumpfen Winkeln usw.

Um endlich die affine Geometrie noch zur äquiformen zu erweitern, brauchen wir ein orthogonalmetrisches Axiom, das zur Erklärung der Orthogonalität und zur Bestimmung des imaginären Kugelkreises dient, wie das Parallelenaxiom zur Erklärung der Parallelität und zur Bestimmung der uneigentlichen Ebene diente. Wir möchten es folgendermaßen aussprechen: „Ist P ein eigentlicher Punkt, E eine eigentliche Ebene (oder g eine eigentliche Gerade), so gibt es eine und nur eine Gerade g (oder Ebene E) durch P derart,

daß, wenn g mit E starr verbunden ist, alle Bewegungen dieses Systems, die eines der beiden Elemente in eine der ursprünglichen parallele Lage überführen, dies auch für das andere Element bewirken." Die Elemente g und E heißen orthogonal. Auf diese Erklärung ist dann diejenige der Orthogonalität zweier Ebenen und zweier Geraden zurückzuführen.

Auf Grund jenes Axioms entsteht nun in der uneigentlichen Ebene die orthogonale Paarung aller Punkte und Geraden, deren Ordnungskurve der imaginäre Kugelkreis ist. Also kann umgekehrt, wenn der imaginäre Kugelkreis gegeben ist, die Orthogonalität zweier Elemente durch ihre Inzidenz mit zwei in bezug auf den Kugelkreis polaren uneigentlichen Elementen erklärt werden.

Vom logischen Standpunkt aus sind nun wieder weitere Axiome entbehrlich. Jetzt können z. B. die Mittellinien oder Winkelhalbierenden eines Geradenpaares derselben Ebene als die zu diesem Geradenpaar und zu dem durch seinen Schnittpunkt nach den Kreispunkten gehenden Geradenpaar harmonischen Elemente erklärt werden. Nur zum Beweise, daß die entstehenden Winkel im Sinne der Anschauung gleich sind, d. h. zur Deckung gebracht werden können, ist wieder ein Kongruenzaxiom nötig, und zwar ein solches, das als orthogonalmetrisch bezeichnet werden muß. Jetzt kann auch das absolut genommene Verhältnis zweier nicht parallelen Strecken erklärt werden, so daß jetzt alle Strecken miteinander verglichen werden können. Es kann jetst bei beliebigen Geradenpaaren der Ebene der Tangenswert durch ein Doppelverhältnis definiert und daraus Sinus und Kosinus von Halbstrahlenpaaren abgeleitet werden. Es kann jetzt von rechten, spitzen, stumpfen Winkeln, von Rechteck, Quadrat, Kreis die Rede sein, usw.

Das hier in großen Zügen Skizzierte wird genügen, um zu zeigen, wie sich etwa der Aufbau der Geometrie bei diesem systematischen Wege völlig rein vollziehen läßt. Je nach den gegebenen Verhältnissen wird der Unterricht sich gewisse

Abweichungen von diesem Plan gestatten dürfen, ohne doch die klärende Wirkung des Gesamtprinzips zu vernichten. Beispielsweise gestaltet sich die Einführung in die analytische Darstellung der projektiven Geometrie erheblich einfacher, wenn das Doppelverhältnis durch das Streckenverhältnis und dieses durch die gewöhnliche Messung erklärt wird. Auch zu einer Würdigung der Axiome ist ja meist erst der reifere Jünger der Wissenschaft aufgelegt. Mit Einräumung solcher Zugeständnisse aber möchten wir den geschilderten Weg ganz besonders für den Unterricht in der Geometrie auf Universitäten und wohl auch Hochschulen, falls hier die nötige Zeit vorhanden ist, empfehlen. Denn der Student kommt heutzutage in der Mehrzahl der Fälle schon mit einigen Kenntnissen in der analytischen Geometrie von der Schule. Er hat daher mindestens zu Anfang leicht den Eindruck zweckloser Wiederholung, wenn er nochmals denselben Weg geführt wird. Um so größer ist, — wie wir aus Erfahrung sagen dürfen, — seine Begeisterung und der Erfolg des Unterrichtes, wenn ihm dieser neue Weg gangbar gemacht wird.

Studie über die räumliche Konfiguration des Kamphers und einiger seiner wichtigsten Derivate.

Von

J. Bredt, Aachen.

(Mit 62 Figuren im Text und auf 1 Tafel.)

Gewisse Kristalle, wie diejenigen von Quarz oder Kaliumchlorat, sind durch die merkwürdige Eigenschaft charakterisiert, beim Hindurchgehen eines polarisierten Lichtstrahles dessen Schwingungsebene aus ihrer ursprünglichen Lage zu drehen. Die optische Aktivität ist mit Kristall-Enantiomorphismus verbunden. Der Umstand, daß die enantiomorphen Kristalle die Polarisationsebene gleich stark nach entgegengesetzter Richtung drehen und die Tatsache, daß zirkularpolarisierende Medien durch schraubenförmige Schichtung von Glimmerblättchen künstlich hergestellt werden können, führte zu der Annahme, daß die einzelnen Kristallelemente in den optisch entgegengesetzten Kristallen in entgegengesetzter Weise, wie die Stufen einer rechts und links gewundenen Wendeltreppe angeordnet sind.

Löst man nun den optisch-aktiven Kaliumchloratkristall in Wasser, so zeigt sich, daß die Lösung jene Einwirkung auf den polarisierten Lichtstrahl verloren hat. Dieser Umstand berechtigt zu dem weiteren Schluß, daß die Drehung nicht durch die Anordnung der Atome im Molekül, sondern durch die Anordnung der Moleküle oder der Kristallelemente im Kristall verursacht wird, denn sonst müßte die Lösung dieselbe Wirkung auf den polarisierten Lichtstrahl haben wie der feste Körper.

Andererseits kennen wir zahlreiche chemische Verbindungen besonders aus der organischen Chemie, welche den polarisierten Lichtstrahl in jedem Aggregatzustand drehen, sei es nun im festen kristallisierten oder im flüssigen oder auch im gasförmigen. An solchen Verbindungen wurde im festen Zustande ebenfalls Kristall-Enantiomorphismus beobachtet. Ein charakteristisches Beispiel dafür bieten die Kristalle des links- und rechtsdrehenden Natrium-Ammoniumtartrats.

Beim Umkristallisieren dieses traubensauren Natrium-Ammoniumsalzes machte Pasteur im Jahre 1861 die sehr wichtige Entdeckung, daß zwei Arten von Kristallen infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit nacheinander ausgeschieden werden können. Die Kristallformen dieser Salze zeigen Hemiedrie und sind enantiomorph, indem eine Art bestimmte Flächen nur an der oberen rechten Ecke, die andere Art dagegen diese Flächen nur an der entsprechenden linken Ecke trägt. Diese Flächen sind in nachstehender Figur schraffiert.

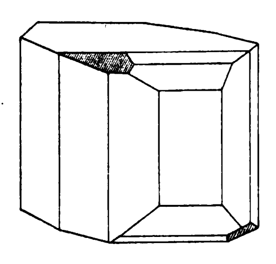
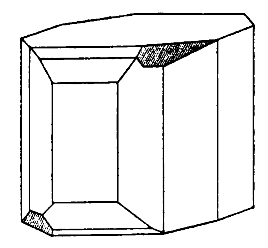



Fig. 1.

Stellt man diese Kristalle einander gegenüber, so verhalten sie sich wie Bild und Spiegelbild. Außerdem zeigte Pasteur, daß gleich starke Lösungen dieser Kristalle in gleich langen Röhren bei gleich hoher Temperatur die Ebene des polarisierten Lichtes um einen gleichen Winkel, aber in entgegengesetzter Richtung ablenken. Er bezeichnete daher diese verschiedenartigen aus dem traubensauren Natrium-Ammonium erhaltenen Kristalle als rechts- und linksweinsaure Salze und sprach sich über die Ursache dieser Asymmetrie dahin aus, daß sie durch eine entgegengesetzte Anordnung der Atome in

den Molekülen der beiden Weinsäuren bedingt sei. Im Jahre 1874 stellten Le Bel und van't Hoff unabhängig voneinander eine Theorie auf, um diese und ähnliche Fälle der Isomerie zu deuten. Unter der von Kekulé gemachten Annahme, daß die Affinitäten des vierwertigen Kohlenstoffatoms nach den Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet seien, zeigte van't Hoff im Jahre 1874, daß die bereits von Pasteur allgemein angenommene molekulare Asymmetrie immer dann verwirklicht wird, wenn das Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppen verbunden ist.

Verbindungen mit den vier verschiedenen Gruppen a, b, c, d erscheinen demnach in zwei raumisomeren Formen entsprechend Fig. 2 und 3.

Diese Anordnung der Atome im Molekül gibt den Schlüssel für das Verhalten solcher Paare von raumisomeren Verbin-

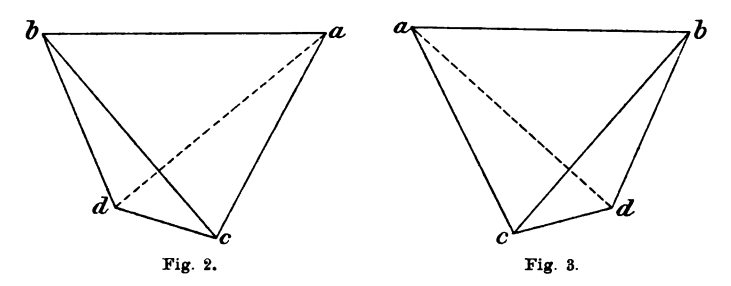


Fig. 2. Fig. 3.

dungen, welche unter sich chemisch zwar vollkommen identisch, aber physikalisch insofern verschieden sind, als sie den polarisierten Lichtstrahl in entgegengesetzter Richtung ablenken und daher in formeller Beziehung mit den vorerwähnten asymmetrischen Kristallen verglichen werden können.

Man bezeichnet diese durch molekulare Asymmetrie hervorgerufene Art der Isomerie als optische Isomerie.

Eine zweite Art der sterischen, d. h. räumlichen Isomerie, welche ebenfalls bei Kohlenstoffverbindungen häufig in die Erscheinung tritt, beruht auf der verschiedenen Entfernung der Atome in dem Molekül und wird geometrische Isomerie genannt.

Wie bereits bemerkt liegt der van't Hoffschen Theorie die von Kekulé gemachte Annahme zu grunde, daß die vier Valenzen des Kohlenstoffes nach den Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet sind, in dessen Mittelpunkt sich das Kohlenstoffatom befindet.

Zur Veranschaulichung der stereochemischen Verhältnisse bedient man sich meist der von Kekulé bereits 1867 angewandten Modelle. In diesen ist das Kohlenstoffatom durch eine schwarze Kugel dargestellt, von welchen vier nach den Tetraederecken gerichtete Drähte ausgehen.

Für manche Betrachtungen ist es zweckmäßiger, den Kohlenstoffatomen als solchen die Formen von Tetraedern zu geben und die Verkettung mehrerer Kohlenstoffe so zu bewerkstelligen, daß man die abgestumpften Tetraederecken durch eingelassene Drähte verbindet.

Über die Art der Bindung mehrerer Kohlenstoffe untereinander lehrt die Stereochemie, daß bei einfacher Bindung zwei benachbarte Atome sich so zu lagern streben, daß die Schwerpunkte der Atome mit ihren Berührungspunkten eine Gerade bilden. Setzen wir für das Kohlenstoffatom das Tetraeder, so würden die Mittelpunkte zweier Nachbartetraeder mit den gemeinsamen Eckpunkten eine gerade Linie bilden.

Die erwähnten Modelle (Fig. 4 und Fig. 5) bringen dies zum Ausdruck.

Derartig gebundene Atome besitzen freie Rotationsfähigkeit um ihre gemeinsame Achse; infolgedessen tritt bei offenen Ketten mit nur einfachen Kohlenstoffverbindungen geometrische Isomerie in der Regel nicht auf.

Unsere allgemein gebräuchliche Schreibweise der kettenförmigen Paraffinkohlenwasserstoffe, z. B. des Butans oder Pentans,

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \text{ oder } CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

gibt keine richtige Vorstellung von dem räumlichen Abstande der einzelnen Glieder dieser Kohlenstoffkette.

Veranschaulicht man sich dagegen die Konfiguration derartiger Kohlenstoffverbindungen mit Zuhilfenahme obiger Tetra-

edermodelle, indem man eine größere Zahl solcher Modelle in der Richtung der Tetraederachsen, d. h. ohne Zwang verbindet, so erkennt man, daß die Kohlenstoffkette in bestimmten Phasen

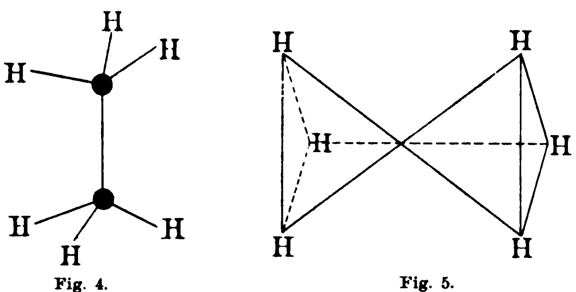


Fig. 4. Fig. 5.

der intramolekularen Rotation und bei einer bestimmten Anzahl von Kohlenstoffen der ringförmigen, in sich geschlossenen Konfiguration zustrebt (Fig. 6 und Fig. 7).

Mit dieser Annahme stehen die beobachteten Tatsachen in bestem Einklang. Die intramolekularen Reaktionen kettenförmiger Kohlenstoffverbindungen vollziehen sich schwierig

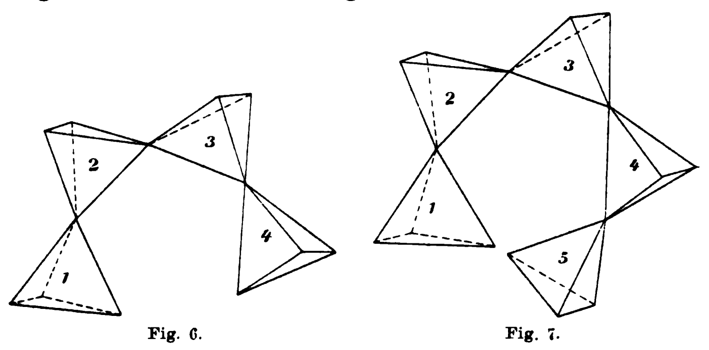


Fig. 6. Fig. 7.

zwischen Komplexen, die mit Kohlenstoff 1 und 2 oder 1 und 3, in der sogenannten α- und β-Stellung verbunden sind, also zwischen scheinbar benachbarten Gruppen. Dagegen lehren die großen und eingehend untersuchten Kapitel der Laktone, Laktame und zweibasischen Säuren, daß die chemische Vereinigung besonders leicht und nicht selten spontan verläuft, wenn die reagierenden Gruppen zueinander in γ- und δ-Stel-

lung sich befinden, also an die Kohlenstoffatome 1 und 4 oder 1 und 5 gebunden sind, welche sich nach der Tetraederhypothese in nächster Nachbarschaft befinden.

Die bisher erwähnten Fundamentalsätze der Stereochemie hat Baeyer durch die sog. Spannungstheorie erweitert und ergänzt. Ihr zufolge kann die normale Richtung der Kohlenstoffvalenzen, welche die Schwerpunkte zweier Atome durch die Tetraederecken hindurch verbindet, unter Umständen eine Ablenkung erfahren, welche jedoch eine mit der Größe der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat, da die Annahme von Valenzkräften, welche unter einem Winkel spannungslos einwirken, nicht statthaft ist.

Diese Anschauung steht wiederum gut mit den Erfahrungstatsachen in Einklang, insofern die Größe dieser Spannung, welche mit dem Ablenkungswinkel proportional ist, ein Maß abgibt für die größere oder geringere Beständigkeit der Kohlenstoffringe.

Jener Ablenkungswinkel nimmt bei den verschiedenen Polymethylenen folgende Werte an:

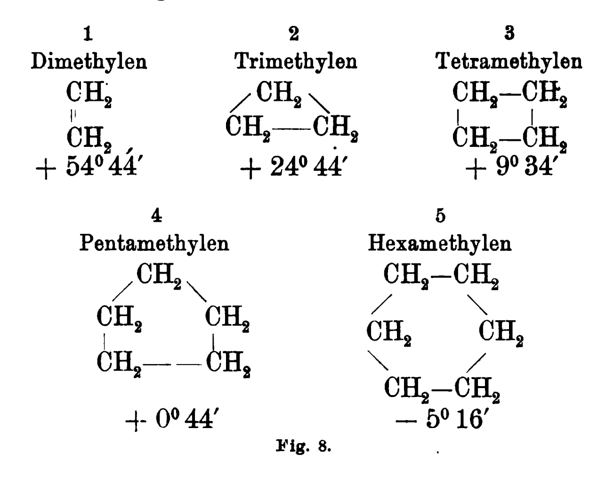


Fig. 8.

Als der einfachste Methylenring erscheint das Äthylen C_2H_4, welches als Dimethylen aufgefaßt werden kann. In ihm ist die Spannung am größten, daher die Ringbindung am

lockersten, so daß sie bereits in der Kälte durch Brom und sogar durch Jod gesprengt wird. Der festere Trimethylenring wird nicht durch Halogene, aber noch durch Bromwasserstoff gespalten, während das Tetra-, Penta- und Hexamethylen durch derartige Reagentien überhaupt nicht mehr geöffnet werden können. Wenn wir diese Ringe mit Hilfe unserer vorher beschriebenen Tetraedermodelle unter Berücksichtigung dessen, was über die bevorzugte Tetraederlage in Kohlenstoffketten gesagt wurde, aufbauen, so finden wir, daß im Tri-, Tetra- und Pentamethylen die Kohlenstoffe in einer Ebene gruppiert sind und daß sämtliche nicht zur Ringbildung verwandte Valenzen in zwei zu beiden Seiten der Ringebene befindlichen parallelen Ebenen liegen.

Auch für das Hexamethylen gestalten sich die Betrachtungen der experimentell festgestellten Verhältnisse am einfachsten, wenn man mit Baeyer annimmt, daß die Kohlenstoffe in einer und die Wasserstoffe in zwei parallelen Ebenen liegen, wie folgende Figur zeigt [vgl. Alfr. Werner und H. E. Conrad, Ber. D. Chem. Ges. 32, 3046; 1899]:

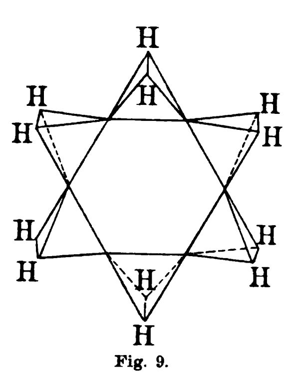
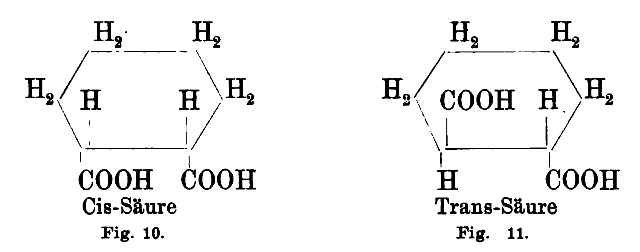


Fig. 9.

Durch eine derartige ringförmig geschlossene Bindungsart wird die freie Rotationsfähigkeit der Kohlenstoffe um ihre gemeinsame Achse, wie wir sie bei den offenen kettenförmigen Verbindungen annehmen mußten, unmöglich gemacht. Infolgedessen kann bei diesen Verbindungen nicht nur optische, sondern auch geometrische Isomerie in die Erscheinung treten. Die geometrische Isomerie wird bedingt durch entgegengesetzte räumliche Lagerung der Atome in bezug auf die Ringebene. Dementsprechend sind zwei stereoisomere Disubstitutionsprodukte möglich, je nachdem zwei Wasserstoffe auf einer Seite oder auf ein und der anderen Seite der Ringebene durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt sind.

Man spricht von einer Cis-Form, wenn sich die Substituenten auf derselben Seite der Kohlenstoffebene befinden und von einer Cis-trans-Form, wenn sie sich auf verschiedenen Seiten befinden. So kennen wir eine Cis- und eine Cis-trans-Hexamethylen-o-dicarbonsäure, welche durch folgende schematische Formeln versinnbildlicht werden.



Cis-Säure Fig. 10.
Trans-Säure Fig. 11.

Es ist ersichtlich, daß hier die in Cis-Stellung befindlichen Carboxyle näher zusammengerückt sind als die in Cis-trans-Stellung befindlichen. Noch deutlicher tritt dies hervor, wenn man zur Darstellung dieser Konstitutionsformeln die oben erwähnten Tetraedermodelle benutzt.

Infolge der größeren räumlichen Annäherung gilt nun für die Cis-Carboxyle dasselbe, was vorher für die γ-Stellung der offenen Kohlenstoffketten gesagt wurde, daß zwei Gruppen in Cis-Stellung leichter unter intramolekularem Ringschluß zusamentreten als solche in Cis-trans-Stellung.

Daher bildet sich z. B. das Anhydrid der Cis-Hexahydrophtalsäure leichter als dasjenige der Cis-trans-Hexahydrophtalsäure (Fig. 12 und Fig. 13).

Auch ist die Verbindung I stabil, die Verbindung II dagegen infolge der herrschenden Spannung labil, so daß letztere beim Erhitzen in erstere übergeht.

Im nachfolgenden soll die räumliche Konfiguration des Kamphers und einiger seiner wichtigsten Derivate erläutert werden. Dabei kommen die besprochenen Grundsätze der Stereochemie sämtlich in Betracht. Deshalb mußten dieselben einleitend, wenn auch nur in aller Kürze erwähnt werden. Wer über diese Fragen eingehendere Auskunft und Belehrung

sucht, findet solche in der Originalabhandlung von J. H. van't Hoff „Dix années dans l'histoire d'une théorie", übersetzt und neu bearbeitet mit W. Meyerhoffer, ferner in dem Hand- und Lehrbuch der Stereochemie von C. A. Bischoff, sowie in dem Grundriß der Stereochemie von Hantzsch und dem Lehrbuch der Stereochemie von A. Werner usw.

Durch die Stereochemie wurde eine große Zahl von Isomerieerscheinungen dem Verständnis näher gerückt, welche man früher unter der Bezeichnung physikalische Isomerie zusammenzufassen pflegte, ohne mit diesem Namen einen be-

```
          I                              II
      CH2—CH2                        CH2—CH2
H2C/ H      H \CH2             H2C/ H    /CO\ CH2
   \ |      | /                   \ |   /   | /
     C——————C                       C—O—    C
            |                       | /     |
     OC——O——CO                      OC      H
```

Cis-Hexahydrophtalsäure-Anhydrid.

Fig. 12.

Cis-trans-Hexahydrophtalsäure-Anhydrid.

Fig. 13.

stimmten Begriff verbinden zu können. Es darf aber nicht verschwiegen werden, daß die Erklärung derjenigen Erscheinungen, welche auf gerichtete Valenzen und die absolute Lage der Atome im Raume, sowie die verschiedene Entfernung der Atome in dem Molekül zurückgeführt werden, auf viel weniger sicherem Fundament stehen als die Deutung der optischen Isomerie durch molekulare Asymmetrie.

Besonders die Annahme von Valenzeinheiten als „gerichtete Kräfte" und die Verteilung dieser Anziehungskräfte in die vier Ecken eines Tetraeders, anstatt der Zusammenfassung in eine resultierende, dürften dem gestrengen Physiker wenig nach dem Sinne sein. Infolgedessen hat bereits van't Hoff die Erscheinungen der Affinität als Wirkung der Form der Atome zu erklären versucht und W. Ostwald sagt in seinem Lehrbuch der allgemeinen Chemie hierüber: „Diese Annahme erfüllt alle Vorbedingungen, die man an eine entwicklungsfähige Hypothese stellen muß. Sie enthält keine Voraus-

setzung irgend welcher besonderen Eigenschaften, sondern bezieht sich auf etwas, was den Atomen als endlichen Quantitäten Materie ohnedies zukommt, die Form."

Später hat eine Anzahl von Chemikern mit der Valenz des Kohlenstoffes andere und z. T. mechanische Vorstellungen in Verbindung gebracht. Da aber diese Anschauungen in letzter Linie doch immer auf das Tetraeder zurückzuführen sind, andererseits durch Zeichnungen und Modelle nicht so einfach dargestellt werden können wie die hier wiedergegebenen, so werde ich die nachfolgenden Auseinandersetzungen über die Symmetrieverhältnisse des Kamphers an der Hand jener einfacheren Darstellungsweise machen.

Aber fragen wir uns: Soll diese Darstellungsweise mehr sein als eine theoretische Vorstellung in anschaulicher Form? Ist sie das Ebenbild der Wirklichkeit?, so müssen wir diese Frage mit „nein" beantworten.

Immerhin hat die Theorie sich hier als ein recht brauchbarer Wegweiser bewährt, um neue Fragen an das Experiment zu stellen.

Die räumliche Konfiguration des Kamphers.

Der Beweis für die Konstitution des Kamphers wurde in einer Reihe von Experimentaluntersuchungen[1]) durch J. Bredt erbracht.

Die Bredtsche Kampherformel enthält zwei Kohlenstoffatome mit je vier verschiedenen Substituenten, d. h. also zwei asymmetrische Kohlenstoffe. Dieselben sind außerdem noch unter sich ungleichartig, sie tragen in nachstehender Formel die Zahlen (1) und (4):

---

1) Ann. Chem. Pharm. **226**, 249. **289**, 1. **292**, 56. **299**, 131. **310**, 112. **314**, 370. **328**, 338. Ber. D. Chem. Ges. **18**, 2989. **26**, 3047. **27**, 2092. **28**, 316. **35**. 1286.

```
                (1)
H₂C ─────────── CH ──────── CH₂
 │               │           ┆
 │     CH₃ ─ C ─ CH₃         ┆
 ┆               │           ┆
H₂C ─────────── C(CH₃) ──── CO
                (4)
```

Fig. 14.

Der Kampher müßte demzufolge nach den allgemeinen Gesetzen der Stereochemie in vier sterisch verschiedenen Formen auftreten, von denen je zwei Paar atomistisch und optisch-enantiomorph sein sollten. Da der Kampher ein ringförmiges Gebilde ist, so ergibt sich aus dem in der Einleitung Gesagten, daß je zwei von diesen Formen auch geometrische (Cis-trans)-Isomerie aufweisen könnten.

In Wirklichkeit existiert der Kampher nur in zwei optisch-aktiven Modifikationen, als d-Kampher (Japankampher) und als l-Kampher (Matricariakampher) (siehe Fig. 15 u. 16 auf der Tafel am Schluß dieser Abhandlung).

Daher machte van't Hoff auf der Naturforscherversammlung zu Aachen (18. September 1900) mit vollem Recht die Einwendung, daß es nach seiner Theorie vier optische Isomeren des Kamphers geben müsse, wenn die Bredtsche Formel die richtige sei. Bredt zeigte demgegenüber an dem Modell, welches durch vorstehende Zeichnung wiedergegeben wird, daß hier eine Ausnahme von der van't Hoffschen Regel vorliege.

Die beiden asymmetrischen Kohlenstoffe 1 und 4 sind Glieder eines Hexamethylenringes. Diese beiden asymmetrischen Ringkohlenstoffe sind außerdem noch durch ein weiteres Brückenkohlenstoffatom — m — (Mesomethylen) verkettet, so daß dieselben an je drei Punkten untereinander in Verbindung stehen. Dadurch sind die Valenzrichtungen in einer Weise festgelegt, daß die Cis-trans-Isomerie nicht mehr auftreten kann, so daß für den Kampher nur noch zwei optisch-isomere Formen übrig bleiben. Bereits im Jahre 1895 hatte Aschan diese Anschauung in allgemeiner Form für dreifache Ringsysteme ent-

wickelt, er hat sie dann ein halbes Jahr nach der Aachener Naturforscherversammlung (Ann. Chem. Pharm. 316, 196; 23. März 1901) auch auf die Bredtsche Konstitutionsformel des Kamphers übertragen. Die Diskussion über diese Frage wurde 1902 bei der Karlsbader Naturforscherversammlung auf Anregung von van't Hoff fortgesetzt. Zd. H. Skraup äußerte sich über den Einfluß der Brückenbindung auf die Asymmetrie (Ber. D. Chem. Ges. 35, 3981; 1902) wie folgt:

„Bei der Betrachtung der Modelle, die sich für die erwähnte Klasse von zyklischen Verbindungen konstruieren lassen, ergibt sich die Gültigkeit dieser Ausnahme ohne weiteres."

Ohne Modell läßt sie sich in folgender Weise veranschaulichen:

„In einem Zyklopropen nachstehender Formel (Fig. 17),

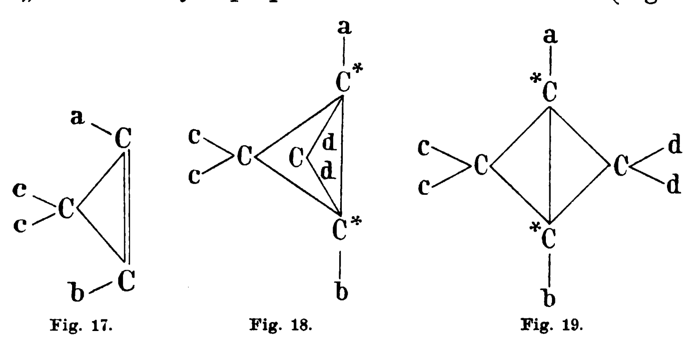


Fig. 17. Fig. 18. Fig. 19.

in welchem naturgemäß eine sterische Isomerie unmöglich ist, wird Asymmetrie eintreten, wenn eine der doppelten Bindungen gelöst wird und statt ihrer eine Verbrückung z. B. durch die Gruppe C dd eintritt.

Dieses kann in zwei Arten erfolgen, und zwar einmal, wenn die Bindung links gelöst wird und C dd über die Ebene des Papiers tritt, das andere Mal, wenn die Bindung rechts sich löst und C dd unter die Ebene des Papiers kommt."

„Man sieht auch mit Hilfe dieser Zeichnungen, daß eine Vertauschung der Substituenten a gegen b, oder cc gegen dd eine weitere neue Form nicht liefern kann, da ja infolge der

Verkettung der Kohlenstoffe bei diesem Austausch mit der Asymmetrie des einen auch die Asymmetrie des anderen Kohlenstoffatoms sich ändert und deshalb immer wieder eine der beiden zyklischen bereits erhaltenen Formeln resultiert."

„Das gilt nur weiter auch dann, wenn $C\langle{}^{c}_{c}$ oder $C\langle{}^{d}_{d}$ durch eine beliebige Anzahl von Methylengruppen oder von diesen abgeleiteten Substituenten ersetzt worden wäre, wenn also Ringe und Brücken von beliebiger Kohlenstoffzahl vorliegen."

Im Anschluß an diese Auseinandersetzung von Skraup macht P. Jacobson (l. c. S. 3984) „Bemerkungen zur Stereochemie bizyklischer Systeme", in denen er darauf hinweist, daß obige Annahme nur unter der Voraussetzung gültig seien, daß die Kohlenstoffatome, welche die doppel- bzw. mehrfachzyklischen Kernsysteme bilden, die der geringsten Spannung entsprechende gegenseitige Stellung einnehmen. In bezug auf die doppelten Ringsysteme und speziell dasjenige des Kamphers sagt Jacobson:

„Theoretisch konstruierbar sind die vier aktiven Formen bei Gegenwart zweier ungleichartig asymmetrischer Kohlenstoffatome in jedem Fall. Für die Bredtsche Kampherformel[1]) leuchtet dies z. B. ein, wenn man sie aus der Formel 21 eines Trimethylzyklopentanons entstehen läßt, indem man zwei Wasserstoffatome durch die Äthylenbücke ersetzt. Denn dieses Trimethylzyklopentanon der Formel 21 enthält ein asymme-

---

1) Ich schlage vor die Verbindungen der Camphanreihe stets so zu schreiben, wie dies in allen meinen Publikationen geschehen ist, daß die CO- und $C-CH_3$-Gruppen nach unten zu liegen kommen (Fig. 22).

Ich folge hier einem Vorschlage von Baeyer (Ber. D. Chem. Ges. **27**, 436; 1894), den er für die Verbindungen der Terpanreihe gemacht hat, indem er sich die Modelle der Konstitutionsformeln so aufgehängt denkt, daß der Schwerpunkt möglichst tief liegt. Daß eine verschiedenartige Schreibweise solcher ringförmigen Formeln leicht zu Mißverständnissen führen kann, hat sich bei anderer Gelegenheit gezeigt (vgl. Ann. Chem. u. Pharm. **289**, 19; 1895).

trisches Kohlenstoffatom, existiert mithin in einer d- und einer l-Form. In jede einzelne dieser Formen kann man nun auf zweierlei Weise die Äthylenbrücke einsetzen, indem man letztere entweder zwei Cis-Wasserstoffatome oder zwei Trans-Wasserstoffatome vertreten läßt."

„Man kann natürlich auch von dem carbonylfreien Fünfring ausgehen und in diesen die Brücke $CO : CH_2$ einsetzen

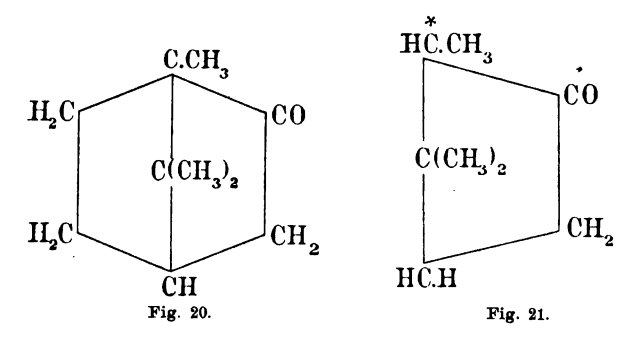


Fig. 20. Fig. 21.

oder in den Sechsring die Brücke — $C(CH_3)_2$ —. Man überzeugt sich am Modell leicht, daß es für das Resultat gleichgültig ist, von welchem der drei Teilringe man zum Aufbau des bizyklischen Systems ausgeht; denn die anfänglich verschiedenartig aussehenden Kombinationen, welche man nach den drei Verfahren erhält, lassen sich, soweit sie einander in der Anordnung entsprechen, durch Drehung ohne Lösung einer Bindung ineinander überführen. Es bleiben aber immer vier Konfigurationen — d- und l-cis-Form, d- und l-trans-Form — übrig, welche ineinander durch keine Drehung ohne Lösung von Bindungen zu verwandeln sind und denen demnach selbständige Existenzfähigkeit zugeschrieben werden muß."

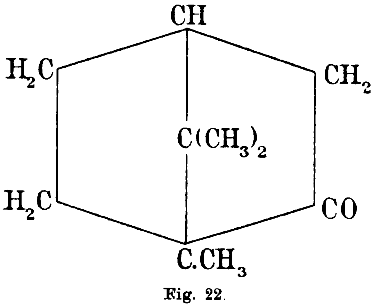


Fig. 22.

Die hier in Betracht gezogenen Verhältnisse lassen sich sehr gut durch die Jacobsonschen Atommodelle veranschaulichen, welche die Atome durch Kugeln, die Verbindungsglieder durch biegsame Bleistäbe darstellen. Wir wollen der Kürze wegen im nachfolgenden die beiden geometrisch-isomeren von Jacobson angenommenen Modifikationen des Kamphers als Cis-Kampher und Cis-trans-Kampher bezeichnen. Konstruiert man diese Isomeren, wie von Jacobson unter anderem angegeben, indem man vom Hexamethylenring ausgeht und zwei in Para-Stellung befindliche Kohlenstoffe durch einen Brückenkohlenstoff verbindet, so kann man hier das Baeyersche

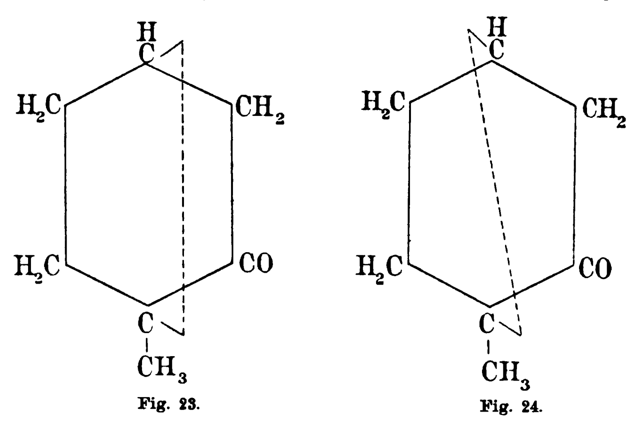


Fig. 23. Fig. 24.

Hexamethylen, in welchem die Kohlenstoffe in einer Ebene liegen (Fig. 9), nicht zugrunde legen; denn die Annahme, daß der Brückenkohlenstoff in der Cis-Form zwei andere Kohlenstoffe überspannt und in der Trans-Form außerdem noch sich S-förmig durch den Sechsring hindurchwindet, wie vorstehende Formeln (Fig. 23 und Fig. 24), in denen der Brückenkohlenstoff durch eine punktierte Linie angedeutet wird, dies darstellen, ist unzulässig.

Die Tetraedertheorie erfordert vielmehr, wie dies in der Einleitung erörtert wurde, daß sich die Kohlenstoffe bei der Ringschließung gegenseitig so weit nähern, bis sie in Berührung kommen. Daraus ergeben sich für den d- und l-cis-Kampher ohne weiteres die räumlichen Modelle, wie sie durch

die Zeichnungen (Fig. 15 und 16, siehe die Tafel am Schluß dieser Abhandlung) dargestellt werden.

Der hypothetische Cis-trans-Kampher läßt sich alsdann von dem bekannten Cis-Kampher in zweierlei Weise ableiten:

Entweder man dreht die CH-Gruppe so weit um die Verbindungsachsen mit den benachbarten CH_2-Resten auf das zentrale, aus der Ebene heraustretende Meso-Kohlenstoffatom zu, bis man die Brückenbindung mit dem Wasserstoff vertauschen kann, oder man dreht in gleicher Weise die $C - CH_3$-Gruppe, bis man die Brückenbindung mit dem Methyl vertauschen kann.

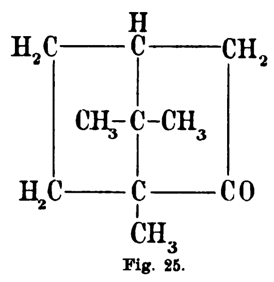


Fig. 25.

Man erhält dann den Cis-trans-Kampher in folgenden zwei räumlich verschiedenen Formen, welche ineinander durch keine Drehung ohne Lösung von Bindungen zu verwandeln sind und sich wie optische Antipoden zueinander verhalten. Der Cis-trans-Kampher (Fig. 27) wird aber erst dann zum Spiegelbilde von

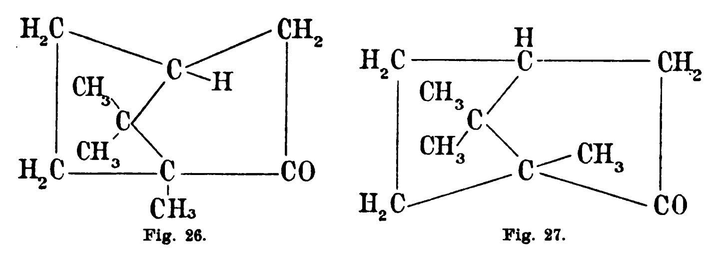


Fig. 26. Fig. 27.

Fig. 26, wenn in einem der beiden Antipoden die zwei asymmetrischen Kohlenstoffe gegeneinander gedreht worden sind, bis die sie verbindende Mesomethylenbrücke auf die entgegengesetzte Seite der Hexamethylenring-Ebene zu liegen kommt.

Gibt man die Existenzfähigkeit derartiger Cis-trans-Kampher zu, so muß man noch einer dritten Möglichkeit Rechnung tragen, welche darin besteht, daß man die CH- und CCH_3-Gruppen des Cis-Kamphers gemeinsam gegeneinander der Mitte zu dreht. Dadurch treten H und CH_3 im Inneren des

Ringes in Berührung und die Brückenbindung $CH_3 - C - CH_3$ kommt, wenn sie im Cis-Kampher (Fig. 25) hinter der Ebene des Papiers lag, vor die Ebene des Papiers zu liegen (Fig. 28).

Das Molekül des Kamphers wird also gewissermaßen von außen nach innen umgestülpt, ähnlich wie man einen Handschuh von der äußeren Seite auf die innere umstülpen kann. Nach dem was über die natürliche Tetraederlage gesagt wurde, müßten durch derartige Umdrehungen des Moleküls starke Spannungen entstehen. Nach den bisherigen Erfahrungen scheinen solche Zustände im Kamphermolekül jenseits der Möglichkeit zu liegen.

Fig. 28.

Ähnliche Verhältnisse, wie bei den gesättigten bizyklischen Verbindungen, bestehen bei den ungesättigten monozyklischen

Fig. 29.

Fig. 30.

Sechsringen, worauf bereits C. Harries in seiner meisterhaft verfaßten Monographie der Terpene und Kampherderivate (Lehrb. d. organischen Chemie von V. Meyer u. B. Jacobson. II. T. I. S. 776) hinweist.

Harries nimmt an, daß zwei Tetrahydrobenzole (Fig. 29 u. 30) bestehen könnten, eine Cis- und eine Cis-trans-Form, welche in ähnlicher Weise durch Drehung unter Auswechselung von Kohlenstoffbindungen ineinander überführbar seien, wie im Vorstehenden für die raumisomeren Kampher beschrieben wurde.

Harries meint, daß diese Isomerieverhältnisse leichter bei den Tetrahydrophtalsäuren (Fig. 33 u. 34) experimentell zu verfolgen seien, welche die doppelte Bindung zwischen den

beiden Carboxylen besitzen und sich zueinander wie die Maleinsäure (Fig. 31) zur Furmar-säure (Fig. 32) verhalten.

Mag diese Analogie vom rein theoretischen Standpunkte noch so einleuchtend erscheinen, so muß man doch dagegen einwenden, daß sie, bei Zugrundelegung der Kekuléschen Benzolformel, auch die Existenz einer fumaroiden Phtalsäure und isomerer Penta- und Hexasubstitutionsprodukte des Benzols voraussehen ließe, während doch die gesamten überaus reichen Erfahrungen in der Benzolchemie auf das entschiedenste gegen eine solche Annahme sprechen. Die gleiche Anschauung vertritt auch Baeyer, indem er sich in seiner grundlegenden Abhandlung über geometrische Isomerieverhältnisse hydrierter Phtalsäuren zu dieser Frage wie folgt äußert:

Fig. 31. Fig. 32.

Fig. 33. Fig. 34.

„In einem solchen Gebilde müßten starke Spannungen vorhanden sein, und es ist daher, auch die Existenzfähigkeit desselben vorausgesetzt, sehr wenig wahrscheinlich, daß es gelingen könnte, das gewöhnliche Tetrahydrobenzol oder ein Derivat desselben in diese geometrisch isomeren Formen überzuführen. Das Experiment hat hierfür auch keine Anhaltspunkte gegeben und somit eine neue Bestätigung für die Richtigkeit der stereochemischen Anschauungen beigebracht."

Es ist auch der Versuch gemacht worden, derartige geo-

metrisch entgegengesetzte Modifikationen, welche durch Verbiegen eines ungesättigten Pentamethylenringes unter Auswechselung von Kohlenstoffbindungen konstruierbar sind, zur Interpretation der chemischen Verschiedenheiten, welche zwischen den beiden Campholytsäuren bestehen, heranzuziehen. Hier aber hat sich die Erklärungsweise nachgewiesenermaßen als unrichtig herausgestellt. Noyes vertrat nämlich früher (Am. Chem. Journ. 23, 134. 24, 287; 1900. Ber. D. Chem. Ges. 28, 551) die Anschauung, die α-Campholytsäure, welche sich beim Behandeln mit Säuren leicht in β-Campholytsäure umwandelt, stünde zu letzterer im Verhältnis obiger Cis- und Trans-Isomerie. Er gab daher diesen Verbindungen die Namen ciscampholytic-acid. und cistranscampholytic-acid. und schrieb ihnen folgende Formeln zu:

CH_2 — CH_3—C—CH_3
C—CH_3
CH_2 — C—COOH

Cis-Campholytsäure.

Fig. 35.

CH_2 — CH_3—C—CH_3
CH_3—C
C—COOH
CH_2

Cis-trans-Campholytsäure.

Fig. 36.

In Wirklichkeit tritt bei der Umwandlung der α- in die β-Säure eine intramolekulare Atomverschiebung ein, so daß beide Säuren ein ganz verschiedenes Kohlenstoffskelett enthalten, wie folgende Formeln zeigen[1]):

---

1) Wenn Aschan (Ann. Chem. Pharm. **316**, 198; 1901) von der Bredtschen Konstitutionsformel des Kamphers sagt: „Sie vermag weder die Bildung der Isolauronolsäure aus der Kamphersäure, noch die Entstehung und das Verhalten der β-Campholensäure und der Hydroxydihydrolauronolsäure in zufriederstellender Weise zu erklären“, so muß demgegenüber daran erinnert werden, daß ich bereits auf der Aachener Naturforscherversammlung (18. Sept. 1900) auf das entschiedenste betont hatte, daß hier eine Umlagerung stattfinde. Das betreffende Referat erschien dann in der Chemikerzeitung **80**, 859; 1900 und die aus-

CH_2 — CH—$COOH$
CH_5—C—CH_3
CH_2 = C
CH_3

α-Campholytsäure.

Fig. 37.

CH_2 — C—$COOH$
CH_3
CH_2 C — C
CH_3 CH_3

β-Campholytsäure (Isolauronolsäure).

Fig. 38.

Damit ist aber keineswegs gesagt, daß die Nichtexistenz einer Cis-trans-Form bei den bisher besprochenen ringförmigen Verbindungen nun auch die gleiche verneinende Annahme für solche Ringe bedingt, welche in der geschlossenen Kette eine größere Anzahl von Gliedern enthalten. Konstruieren wir z. B.

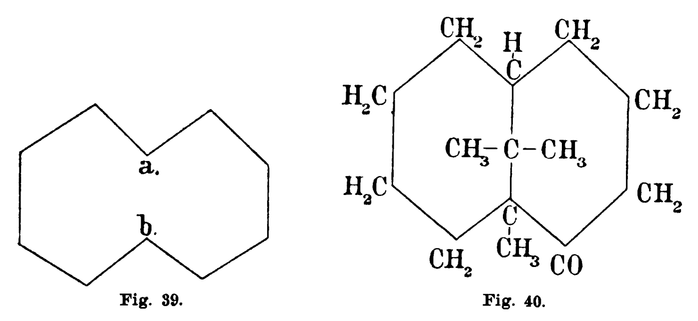


Fig. 39. Fig. 40.

am Modell einen Ring mit 10 Kohlenstoffen, so folgt aus dem in der Einleitung über Kohlenstoffringbildung (siehe Fig. 6 und 7) Gesagten, daß hier eine doppelte Einknickung des Ringes durch die natürliche spannungslose Tetraederlage bedingt werden kann, während durch die gleiche Einknickung im Hexamethylenring des Kamphers (siehe Fig. 28) eine starke Spannung erzeugt wird.

---

führliche Abhandlung am 6. Dez. 1900 in Ann. Chem. u. Pharm. **314**, 391. Da obige Abhandlung von Aschan „Über die Konstitution des Kamphers" erst am 23. März 1901 bei der Redaktion von Liebigs Annalen eingelaufen ist, so mußte ihm die von mir gegebene Erklärung bekannt sein, trotzdem erwähnte er sie nicht.

Es ist daher konstruktiv möglich, in einer derartigen kohlenstoffreicheren Verbindung (Fig. 39) die benachbarten Kohlenstoffe a und b sowohl in Cis- wie in Cis-trans-Stellung durch ein Brückenkohlenstoff fast spannungslos zu verbinden. Dadurch würde ein ringhomologer Kampher in die Erscheinung treten können, der die vier von Jacobson angenommenen räumlich verschiedenen Konfigurationen tatsächlich besäße (Fig. 40):

Skraup geht daher in seiner sonst so treffenden Auseinandersetzung (l. c.) in dieser Hinsicht vielleicht einen Schritt zu weit, wenn er sagt: „Gleichzeitig hat sich aber herausgestellt, daß die von van't Hoff bei dem Kampher beobachtete Einschränkung nicht nur beim Kampher, sondern ganz allgemein überall dort auftritt, wo in zyklischen Verbindungen Verbrückungen bestehen, welche an der Asymmetrie von zwei Kohlenstoffatomen gleichzeitig beteiligt sind, wo also die Brücke mit beiden Enden mit den zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen verbunden ist. Das gilt, gleichgültig ob die Brücken in Ortho-, Meta- oder Para-Stellung ansetzen, ob die Brücken aus einem oder mehreren Kohlenstoffen bestehen und ob die Ringe in welch' immer Verbrückungen der erwähnten Art vorkommen, also drei-, vier-, fünf-, sechs- oder mehrgliedrig sind. Wesentlich ist nur, daß die Enden der Brücken mit den asymmetrischen Kohlenstoffatomen in Bindung stehen."

Wir haben im vorstehenden darauf hingewiesen, daß gemäß Baeyers Auffassung im Hexamethylen die sechs Ringkohlenstoffe in einer und derselben Ebene angeordnet sind, obwohl diese Anordnung eine gewisse Ablenkung der Valenzrichtungen erfordert. Ebenso haben wir bereits dargelegt, daß der Kampher sich von diesem planen Hexamethylen nicht ableiten läßt. Baeyer macht andererseits (Ann. Chem. Pharm. 276, 265; 1893) darauf aufmerksam: „Daß das Hexamethylen, auch wenn es für gewöhnlich eine kreisförmige Struktur besitzt, sich doch ebenso leicht wie eine offene Kette verbiegen läßt."

Über die Normalkonfiguration des Hexamethylens hat sich dann Sachse (Ber. D. Chem. Ges. 23, 1363; 1890. Zeitschr.

Phys. Chem. 10, 203; 1892 u. 11, 185; 1893) eine Vorstellung gemacht, die ebenso einfach wie pausibel ist.

Sachse macht keine anderen als die allgemein anerkannten Voraussetzungen:

1) die vier Affinitäten des Kohlenstoffs sind vom Mittelpunkte nach den Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet;
2) zwei durch einfache Bindung verkettete Kohlenstoffatome streben sich so zu lagern, daß die Richtungen

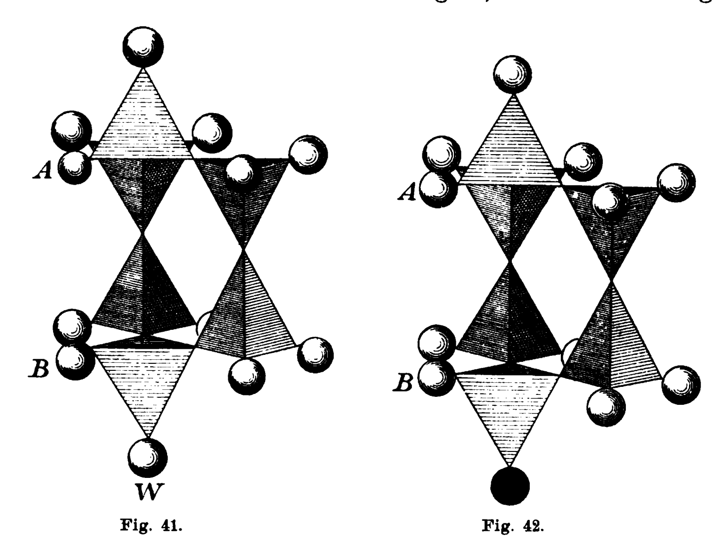


Fig. 41. Fig. 42.

der beiden sich bindenden Affinitäten in eine gerade Linie fallen.

Es entwickeln sich dann zwei Sechsringe ohne jedwelche Spannung:

1) eine starre symmetrische Konfiguration.
2) eine labile, zwischen zwei Endpunkten spannungslos drehbare, unsymmetrische Konfiguration.

Von letzterer, welche durch Fig. 41 wiedergegeben ist, leitet sich das Camphan, der dem Kampher zugrunde liegende Kohlenwasserstoff, in folgender Weise ab:

Ein Wasserstoff — W — an einem aus der Ebene heraustretenden Kohlenstoffe wird durch Methyl (dargestellt in Fig. 42 durch eine schwarze Kugel) ersetzt. Alsdann werden die beiden aus der Ebene herausspringenden Kohlenstoffe durch das Brückenkohlenstoff (Mesomethylen) verbunden, indem die beiden in Cis-Stellung befindlichen Wasserstoffe A und B ausgetauscht werden. Da der Abstand dieser beiden Wasserstoffe A und B, wie aus der Zeichnung hervorgeht, gleich der Höhe zweier Tetraeder ist, so müssen dieselben, bevor sie durch den Mesomethylen-Kohlenstoff ersetzt werden können, durch Verbiegen

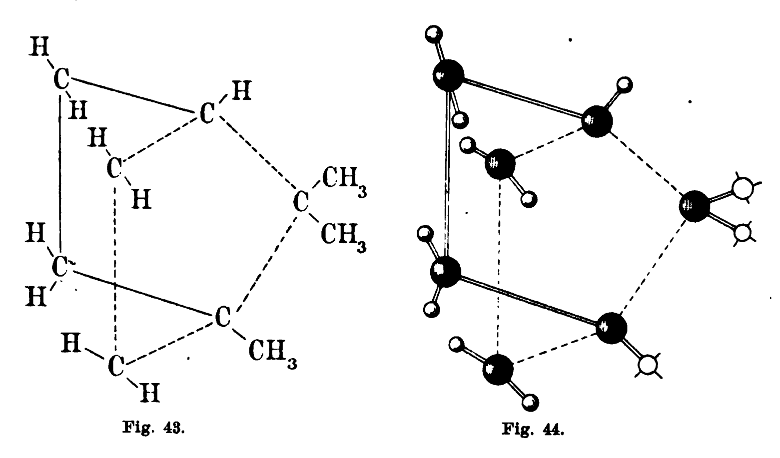


Fig. 43. Fig. 44.

des Hexamethylenringes einander genähert werden, und zwar um eine Strecke, welche gleich ist der Höhe zweier Tetraeder, vermindert um die Kantenlänge eines Tetraeders.

Da die Zeichnung einer derartigen Figur nicht genügend durchsichtig sein würde, so werden zur Darstellung des Camphans und seiner Derivate auf der Ebene des Papiers besser die Kekuléschen Atommodelle (siehe Fig. 4) benutzt, in denen die Kohlenstoffe durch Kugeln, die nach den Ecken des Tetraeders gerichteten Valenzen durch längere Stäbe versinnbildlicht sind.

Das Camphan erscheint dann, von der Seite gesehen, in obigen Gestalten (Fig. 43 und Fig. 44).

Das Molekül des Camphans läßt sich als eine unregelmäßige Pyramide auffassen, an der man drei Zonen unterscheiden kann.

Die erste Zone oder die Spitze der Pyramide wird durch die Gruppe $CH_3 - C - CH_3$ gebildet, die ich als Mesomethylenrest bezeichne, da sie die Brücke im Hexamethylenring bildet.

Die zweite Zone oder die Mittelzone besteht aus den Gruppen $\geqslant CH$ und $\geqslant C - CH_3$; Wasserstoff und Methyl stehen hier zueinander in Anti-Stellung ähnlich wie die Wasserstoffe des Acetylens.

Die dritte Zone oder die Basis der Pyramide setzt sich aus vier CH_2-Resten zusammen. Die vier Kohlenstoffe liegen in einer Ebene. Von den acht Wasserstoffen liegen je vier und vier ebenfalls in einer Ebene, vier oberhalb und vier unterhalb der Kohlenstoffbasis. Betrachtet man die Lage dieser Wasserstoffe am Modell, so findet man, daß die Wasserstoffe unterhalb der Kohlenstoffbasis dem Innenraum der Pyramide zugewandt sind und räumlich näher aneinander gerückt liegen als die vier Wasserstoffe oberhalb der Kohlenstoffbasis, welche auf der Oberfläche der Pyramide voneinander abgewandt stehen.

Ich bezeichne daher das kleinere durch die Wasserstoffe gebildete Viereck, welches am Fuße der Pyramide liegt, als die Endo-Stellung und das größere Viereck der Wasserstoffe, welches um die Pyramide herumläuft, als die Exo-Stellung. Diese Unterscheidung einer Endo- und Exo-Stellung ist für die Konstitutionsbetrachtung der zahlreichen Substitutionsprodukte des Camphans und des Kamphers, deren Substituenten in eine der vier CH_2-Gruppen eingetreten sind, von ganz besonderer Bedeutung. Ein Beispiel möge dies erläutern.

Montgolfier (Compt. rend. 83, 341; 1876) hat als erster den Nachweis der Bildung von vier optisch-isomeren Alkoholen der Borneolreihe bei der Reduktion des R- und L-Kamphers erbracht (Compt. rend. 89, 341; 1889). Er bezeichnet die beiden aus dem R-Kampher bei der Einwirkung von Natrium oder alkoholischem Kali gebildeten Alkohole als „Camphol stable“ und „Camphol instable“. Montgolfier besaß

somit schon die richtige Erkenntnis von der ungleichen Beständigkeit der beiden Reihen dieser Camphole.

Haller hat später (Ann. Chem. Phys. (6) 1, 27, 28; 1889) die Versuche von Montgolfier bestätigt. Er unterscheidet die beiden Paare aktiver Camphole als α- und β-Camphol oder als Camphol und Isocamphol und nimmt an, daß dieselben zueinander im Verhältnis der geometrischen und nicht der optischen Isomerie stehen.

Seine Auffassung von der Isomerie der Camphole versinnbildlicht Haller (Wurtz, Dictionaire de chémie, suppl. II S. 862) an der Hand des damals geltenden Kekuléschen Kampherschemas wie folgt (Fig. 45 siehe S. 116).

Haller bemerkt dazu:

„Il est facile de voir que les schémas des bornéols dérivés du camphre gauche représentent les images de ceux des camphols obtenus au moyen du camphre droit.

Cette manière de représenter les différents bornéols permet de nous rendre compte aisément de l'existence de quatre isomères. Enfin il convient d'ajouter que les quatre bornéols sont des composés énantiomorphes seulement deux par deux. D'une part il y a les α-camphols et d'autre part les β-camphols. Ces derniers, énantiomorphes l'un par rapport à l'autre, sont en même temps stéréoisomériques avec les α-camphols sans être énantiomorphes avec eux."

Das Isocamphol, welches jetzt meist Isoborneol genannt wird, ist nicht nur im Drehungsvermögen, sondern auch in bezug auf Löslichkeit, Flüchtigkeit und leichtere Zersetzlichkeit von dem Camphol (Borneol) unterschieden. In seinem ganzen chemischen Verhalten steht das Isoborneol den tertiären Alkoholen sehr nahe. Da aus dem Isoborneol durch Wasserabspaltung leicht ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, das Camphen, entsteht, welches unschwer nach dem eleganten Verfahren von Bertram und Wahlbaum (J. pr. Chem. (2) 49, 1; 1894) wiederum in jenes zurückgewandelt werden kann, so macht Wagner (Cöthener Chem. Ztg. 23, 931; 1899), ausgehend von der durch ihn in Betracht gezogenen Konstitution des

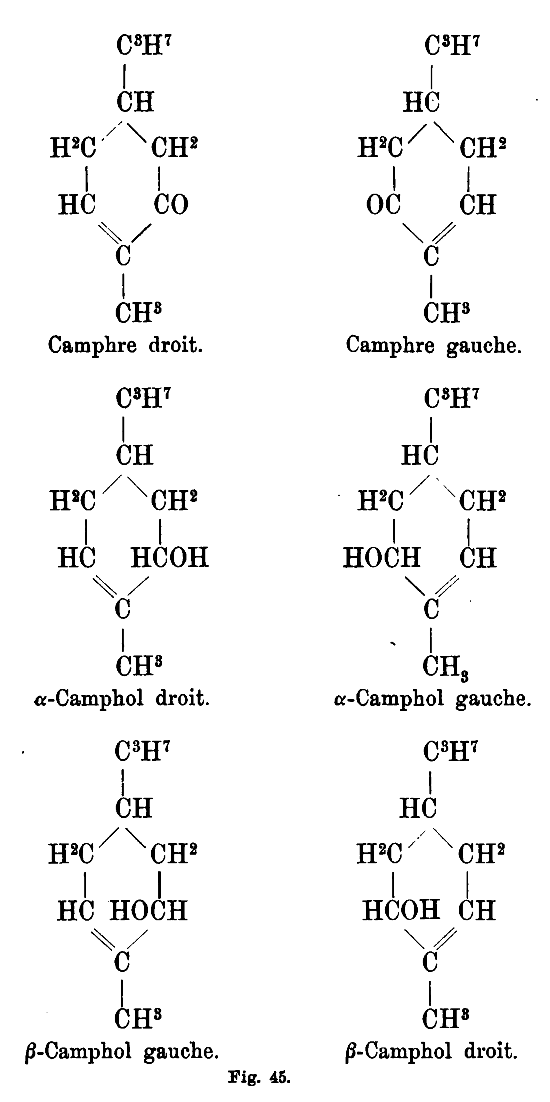


Fig. 45.

Camphens, den Rückschluß auf das Isoborneol und spricht dieses als tertiären Alkohol an.

Die gleiche Ansicht wie Wagner äußert später auch Semmler (Ber. D. Chem. Ges. 33, 774; 1900). Er sagt:

„Die im folgenden angegebenen Versuche sollen mit dieser (stereochemischen) Auffassung der Konstitution von Borneol und Isoborneol brechen, sie sollen die Frage nach der Konstitution des letzteren, ob sekundärer oder tertiärer Alkohol vorliegt, zur vollen Entscheidung bringen. Noch weiter, die Versuche werden lehren, daß wir in der Anordnung der Kohlenstoffatome zum Molekül einen ganz anderen Körper im Isoborneol vor uns haben als im Borneol."

Semmler hatte gezeigt, daß man im Zinkstaub ein vorzügliches Mittel besitzt, um tertiären Alkoholen unter geeigneten Bedingungen den Sauerstoff zu entziehen, daß aber sekundäre und primäre Alkohole bei dieser Einwirkung äußerst träge oder gar nicht reagieren. Indem er nun die beiden Borneole in dieser Hinsicht prüfte, erhielt er aus dem Isoborneol unter Austritt des Sauerstoffs ein Hydrocamphen $C_{10}H_{18}$ vom Schmpt. 85°, wohingegen das Borneol nicht reagierte. Dieses Hydrocamphen ist verschieden von dem oben erwähnten Camphan $C_{10}H_{18}$ vom Schmpt. 155,3°, welches Semmler nach dem Verfahren von Bredt und v. Rosenberg durch Reduktion von Pinenhydrochlorid mit Natrium und Alkohol mit den gleichen Resultaten wie wir darstellt[1]), wobei ihm unsere vier Jahre ältere Mitteilung entgangen zu sein scheint, da er keine Notiz davon nimmt. Da Semmler den Zinkstaub auf das Isoborneol bei 220° im Bombenrohr einwirken läßt, so ist eine intramolekulare Umlagerung bei dieser hohen Temperatur keineswegs ausgeschlossen. Sagt er doch selbst in der Einleitung zu seiner Arbeit über „Borneol und

1) Fr. Heusler, Die Terpene (1896), S. 41. Der Annahme von Aschan (Ann. Chem. Pharm. **316**, 233; 1901), daß bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol, welche wir übrigens im Gegensatz zu Aschan bei gewöhnlicher Temperatur unter Kühlung vollständig durchgeführt haben, leichter eine Umlagerung erfolgen könne als bei dem Verfahren von Aschan in saurer Lösung mit Zinkstaub, Eisessig und Jodwasserstoff, kann ich nicht zustimmen. Die Erfahrung über Umlagerungen in der Kampherreihe lehren, daß solche zu allermeist in saurer, nicht in alkalischer Lösung erfolgen.

Isoborneol", daß leicht Verschiebungen in den Kohlenstoffbindungen des Kamphermoleküls vorkommen können und daß namentlich die Einwirkung von saueren Reagentien, sowie Destillation bei gewöhnlichem Druck über offener Flamme (also hohe Temperaturen) zu vermeiden sind, wenn wir einen untrüglichen Einblick in die Anordnung der Atome dieser Moleküle erhalten wollen.

Wie gerechtfertigt diese Warnung ist, lehrt die von Montgolfier (Compt. rend. 83, 341. 89, 101) festgesetzte Tatsache, daß das Camphol instable (Isoborneol) durch Erhitzen mit Stearinsäure auf 200—220° in Camphol stable (Borneol) umgewandelt werden kann.

In dieser Beziehung verhält sich das Isoborneol nicht anders als das durch Wasserabspaltung daraus gewonnene Camphen, welches beim Erhitzen auf 200° mit Chlorzink oder auf 250° für sich in einen isomeren flüssigen Kohlenwasserstoff verwandelt wird (Heusler, Die Terpene S. 18). Die Umlagerung, welche das Isoborneol nach meinem Dafürhalten beim Erhitzen mit Zinkstaub auf 220° erleidet, findet nicht statt, wenn man es zunächst in das entsprechende Chlorid, das Isobornylchlorid, überführt und letzteres bei niederer Temperatur mit Natrium und Alkohol reduziert. Man erhält dann dasselbe Camphan vom Schmpt. 155,3°, welches auch aus dem Pinenhydrochlorid entsteht.

Wenn die Anordnung der Kohlenstoffatome zum Molekül im Isoborneol eine andere wäre als im Borneol, so müßte sich dies in der Verschiedenheit der Oxydationsprodukte der beiden isomeren Verbindungen zeigen. Alle Versuche, die nach dieser Richtung angestellt wurden, belehren uns aber vom Gegenteil.

Montgolfier hat bereits die Beobachtung gemacht, daß die beiden durch Reduktion des Kamphers entstehenden Borneole durch Oxydation mit Salpetersäure in denselben Kampher, aus dem sie hervorgegangen sind, von der ursprünglichen Drehkraft zurückverwandelt werden. Später sind an Stelle der Salpetersäure andere saure Oxydationsmittel, wie Chromsäure

oder Permanganate in Eisessiglösung mit demselbem Ergebnis zur Anwendung gekommen (Bertram und Wahlbaum, J. pr. Chem. 49,10; 1894. Semmler, Ber. D. Chem. Ges. 33, 3430; 1900).

Es ist dann von Semmler der Einwand erhoben worden, daß durch diese sauren Oxydationsmittel eine intramolekulare Umlagerung herbeigeführt worden sei.

Daher ist für diese Frage die Tatsache von größter Bedeutung, daß das Isoborneol auch durch Kaliumpermanganat in neutraler bzw. schwach alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zu Kampher oxydiert wird. Majewski (Inaug.-Diss. Leipzig 1898) hat gezeigt, daß man sowohl Borneol als auch Isoborneol in Benzollösung durch Schütteln mit einer wässerigen Kaliumpermanganatlösung in ein und denselben Kampher überführen kann, dessen Oxim den Schmelzpunkt 117—117,5^0 zeigt. Allerdings muß man hierzu die beiden Lösungen, welche sich nicht mischen, über einen Monat durchschütteln, um 40 g Isoborneol zu oxydieren (vgl. das Franz. Pat. 341 513 vom 21. März 1904 der Chem. Fabr. auf Aktien vorm. J. Scheering & Co.).

Es ist uns nun gelungen, dieses umständliche Oxydationsverfahren dadurch wesentlich zu vereinfachen, daß wir das Isoborneol, in Aceton gelöst, mit einer wässerigen Permanganatlösung oxydierten. Da eine homogene Mischung eintritt, ist die umständliche Operation des Schüttelns nicht erforderlich. Bei Anwendung von 20 g Isoborneol und 15 g Permanganat war die Lösung nach 5—6 tägigem Stehen bei Zimmertemperatur entfärbt. Den gleichen Verlauf nimmt die Oxydation des Borneols unter denselben Verhältnissen. Die Ausbeute an Kampher ist ebenfalls in beiden Fällen annähernd die gleiche.

Demgegenüber bleibt die Frage zu beantworten: Worauf ist das in mancher Hinsicht so verschiedenartige chemische Verhalten der beiden Borneole zurückzuführen? Welche Umstände verleihen dem Isoborneol scheinbar den Charakter eines tertiären Alkohols?

Die Erklärung für diese zunächst auffallend erscheinende

Tatsache wird nach meinem Dafürhalten dadurch gegeben, daß man das Borneol als eine Exo-, das Iso-Borneol als ein Endo-Verbindung des Camphans auffaßt.

Wie bereits bemerkt, liegen in der dritten Zone des Kamphers acht Wasserstoffe in zwei parallelen Ebenen. Die vier Wasserstoffe in Endo-Stellung bilden die Eckpunkte eines kleineren Vierecks als die übrigen vier Wasserstoffe in der Exo-Stellung.

H H H H
Exo- Endo- Exo-
H H H H

Fig. 46.

Die vier bekannten optisch-aktiven Borneole lassen sich demnach durch folgende räumliche Formelbilder darstellen (Fig. 47, 48, 49 und 50).

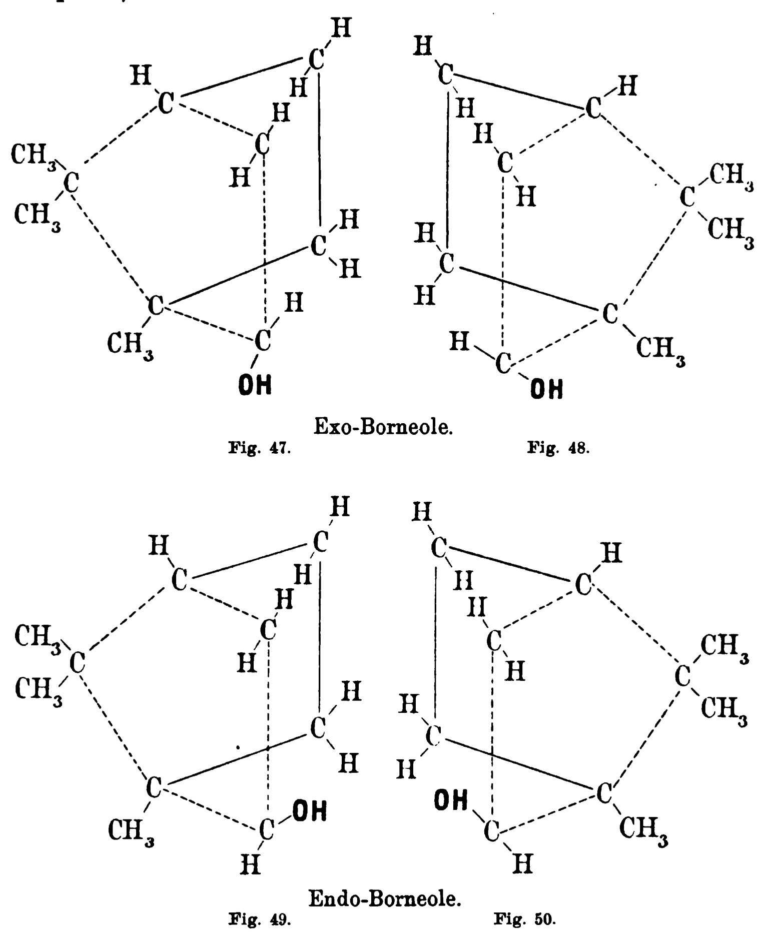
„Exo-Borneol" (oder nach der Genfer Nomenklatur „Exo-Camphanol") ist diejenige Verbindung, welche Montgolfier als „Camphol stable" bezeichnete und „Endo-Borneol" (oder „Endo-Camphanol") ist das „Camphol instable" von Montgolfier bzw. „Iso-Camphol" von Haller. Die gleichbedeutenden synonymen Bezeichnungen finden sich in folgenden zwei Reihen zusammengestellt:

R. u. L. Exo-Borneol (Ex.-Camphanol)
„ „ „ Camphol-stable
„ „ „ α-Camphol
„ „ „ Borneol.
} (Fig. 47 u. 48).

R. u. L. Endo-Borneol (En.-Camphanol)
„ „ „ Camphol-instable
„ „ „ β-Camphol (Iso-Camphol)
„ „ „ Iso-Borneol.
} (Fig. 49 u. 50).

Die Abspaltung von Wasser, Halogenwasserstoff usw. erfolgt in der Endo-Stellung weit leichter als in der Exo-Stellung. Daher verhält sich das Endo-Borneol in dieser Beziehung einem tertiären Alkohol sehr ähnlich. Über die Konstitution

des hierdurch gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoffs, des Camphens, sind von zahlreichen Forschern die verschiedensten



Exo-Borneole.

Fig. 47. Fig. 48.

Endo-Borneole.

Fig. 49. Fig. 50.

Ansichten geäußert worden, ohne daß sich bislang eine Entscheidung hätte treffen lassen.

Ich gehe daher auf diese Frage hier nicht näher ein.

Der Beweis, daß das Camphol-stable ein Exo-Borneol ist, läßt sich an der Hand unserer räumlichen Kampherformel führen.

Bouchardat und Lafont haben zuerst die wichtige Beobachtung gemacht, daß französisches Terpentinöl bei längerem Erhitzen mit Benzoësäure den Benzoëester des l-Borneols liefert. Heute kennen wir eine ganze Reihe analoger Methoden, durch welche der Übergang des Pinens zu Borneol und seinen Derivaten (Bornylacetat, Bornylformiat, Bornylchlorid usw.) bewerkstelligt werden kann.

Nach Wagner kommt dem Pinen folgende aus meiner Kampherformel abgeleitete Konstitution zu:

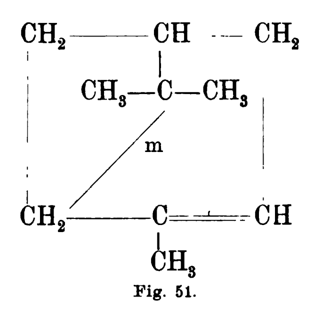


Fig. 51.

Es läßt sich nun an den vorstehend beschriebenen Modellen der Borneole zeigen, daß bei Anlagerung von Wasser, Benzoësäure, Essigsäure, Halogenwasserstoffsäuren usw. an das Pinen die hinzutretenden Komponenten sich stets in die Exo-Stellung begeben müssen, weil das Mesomethylen (m) in dem viergliedrigen Picean-Ring ebenfalls die Exo-Stellung einnimmt. Geht man bei diesen Additionsreaktionen vom amerikanischen Terpentinöl aus, so sind die erwähnten Additionsprodukte ebenso wie der durch Oxydation daraus gewonnene Kampher nach den vorliegenden Angaben meist optisch-inaktiv. So haben Armstrong und Tilden (Ber. D. Chem. Ges. **12**, 1755; 1879) unter den Reaktionsprodukten der Schwefelsäure auf Terpentinöl inaktives Borneol aufgefunden, welches bei der Oxydation zum inaktiven Kampfer führte.

Forster und Tilden (Journ. Chem. Soc. **63**, 1388; 1893) zeigten, daß das Additionsprodukt von Pikrinsäure an Terpentinöl beim Verseifen inaktives Borneol liefert.

Neuerdings wird in den Vereinigten Staaten von Nordamerika synthetischer Kampher anscheinend mit Erfolg dargestellt: man erhitzt Terpentinöl mit Oxalsäure, wobei das Oxalat des Borneols entsteht, und gewinnt aus letzterem durch Oxydation den Kampher. Dieses Borneol, ebenso wie der daraus dargestellte Kampher sind nach Angabe von Noyes inaktiv.

Die Additionsprodukte von Salzsäure und Bromwasserstoffsäure an amerikanisches Rechts-Pinen sind nach Wallach und Conradi (Ann. Chem. Pharm. **252**, 156) und Pesci (Gaz. chim. **1888**, 223) inaktiv. Auch das Hydrojodid aus d-Pinen ist nach Aschan (Ber. D. Chem. Ges. **33**, 1006; 1900) inaktiv.

Die leichte Inaktivierung des Rechts Pinen beim Übergang in die Borneolreihe läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß aus dem Pinen zunächst durch Umlagerung ein Camphen mit freien Valenzen in Exo-Stellung entsteht und daß die hinzutretenden Addenden dann in gleichem Maße die rechts- und linksdrehende gesättigte Verbindung eingehen, so daß das Endprodukt racemisch wird, z. B.

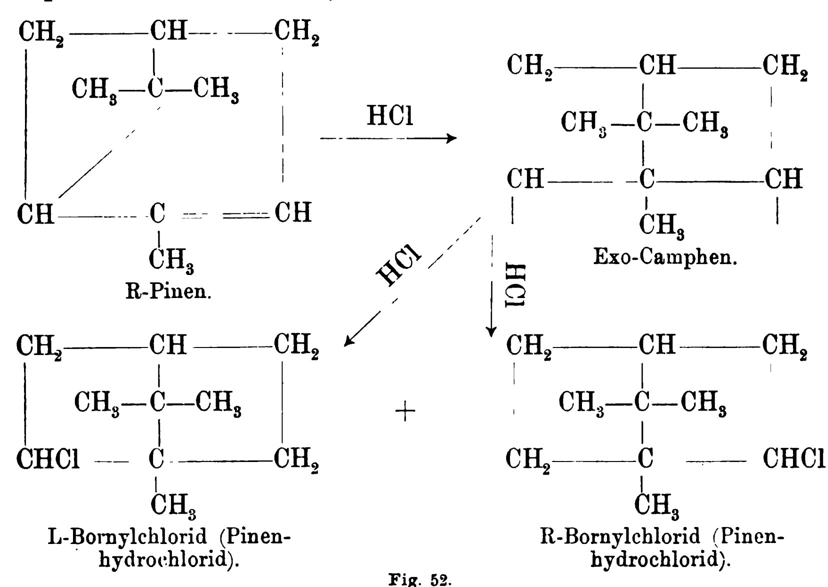


Fig. 52.

Warum das französische l-Pinen beim Übergang in die Borneolreihe nicht inaktiviert wird und sich in dieser Beziehung vom amerikanischen r-Pinen verschieden verhält, dafür fehlt uns noch jegliche Erklärung.

Einfacher als beim bizyklischen Kampfer liegen die stereochemischen Verhältnisse bei solchen Derivaten desselben, welche durch Aufspaltung eines der beiden Ringsysteme monozyklisch geworden sind.

Das Oxydationsprodukt des Kamphers, die Kamphersäure, besitzt ebenso wie der Kampher zwei asymmetrische Kohlenstoffe. Bei der Oxydation ist das doppelte Ringsystem des Kamphers an einer Stelle gelöst und dadurch zum einfachen Ringe geworden. Infolgedessen existiert die Kamphersäure wie solches die van't Hoff-Baeyersche Theorie voraussieht, in vier verschiedenen optisch-isomeren Modifikationen als d- und l-(cis) Kamphersäure sowie als d- und l-(cis-trans) Iso-Kamphersäure (siehe Fig. 53, 54 u. 55, 56 auf der Tafel am Schluß dieser Abhandlung).

Nur die beiden Cis-Formen der Kamphersäure sind, wie J. E. Marsh zuerst gezeigt hat, befähigt, ein Anhydrid zu bilden, nicht aber die beiden Cis-trans-Modifikationen. Darin liegt ein weiterer Beweis dafür, daß die Valenzrichtungen in der Cis-trans-Stellung eine Annäherung bis zum Zusammenschluß der Atome hier unmöglich machen. Infolgedessen kennen wir nur zwei und nicht vier Anhydride der Kamphersäure: denn wie im Kampher so ist auch im Kamphersäureanhydrid ein doppeltes Ringsystem vorhanden.

Als das nächst niedere Homologe der Kamphersäure ist nach Bredt[1]) die Apokamphersäure anzusehen. Sie besitzt zwei asymmetrische Kohlenstoffe, doch sind dieselben im Gegensatz zur Kamphersäure nicht mit verschiedenen Atomen bzw.

1) Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte 1896, S. 127. Chem. Zeitung **84**, 840; 2896. Die hier gegebene Konstitution der Apokamphersäure wurde ebenso, wie die der Kamphersäure, durch die schöne Untersuchung von Gustav Komppa (Ber. D. Chem. Ges **24**, 2472; 1901) auf synthetischem Wege bestätigt.

Atomgruppen, sondern beide mit gleichen Elementen verbunden. Die Apokamphersäure unterscheidet sich dementsprechend von ihren Homologen, der Kamphersäure und Homokamphersäure dadurch, daß sie symmetrisch gebaut ist, in bezug auf eine Ebene, welche durch A—B senkrecht gegen die Ebene des Papiers läuft.

```
       CH2——CH——COOH
A ·····|····CH3.C.CH3··········B
       CH2——CH——COOH
```

Apokamphersäure.

```
   CH2——CH——COOH                CH2——CH——CH2——COOH
A ···|···CH3.C.CH3········B  A ···|···CH3.C.CH3················B
   CH2——C——COOH                 CH2——C——COOH
        |                            |
        CH3                          CH3
```

Kamphersäure. Homokamphersäure.

Fig. 57.

Wie die Kamphersäure, so tritt auch die Apokamphersäure in zwei sterisch verschiedenen Modifikationen, in einer Cis- und einer Cis-trans-Form, auf (siehe Fig. 58 u. 59 auf der Tafel am Schluß dieser Abhandlung).

Auch hier ist nur die Cis-Form zur Anhydridbildung befähigt. Die Cis-Apokamphersäure entspricht der inaktiven Weinsäure (Mesoweinsäure). Sie muß sich durch das Fehlen der optischen Aktivität von den Cis-Kamphersäuren und den Cis-Homokamphersäuren unterscheiden (Fig. 60).

Dies wurde bestätigt durch die Untersuchungen von Bredt[1]), welcher in Gemeinschaft mit Jagelki zeigte, daß eine zehnprozentige alkoholische Lösung der Cis-Apokamphersäure die Ebene des polarisierten Lichtes nicht ablenkt, ebenso wie der neutrale Apokamphersäureäthylester keine Drehung aufweist.

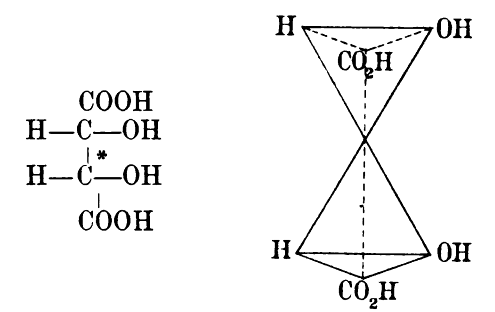
Der Grundkohlenwasserstoff der Kampherreihe ist das

---

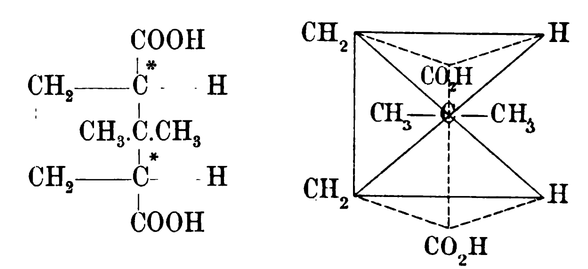
1) l. c.

Camphan (Dihydrocamphen). Demselben kommt nach Bredt und von Rosenberg[1]) die folgende Konstitution zu (siehe Fig. 61 auf der Tafel am Schluß dieser Abhandlung):

Das Camphan ist ebenso wie die Cis-Apokamphersäure symmetrisch gebaut und demzufolge nach den übereinstimmen-



Inaktive Weinsäure.



Inaktive Apokamphersäure.

Fig. 60.

den Beobachtungen von Kachler und Spitzer, Bredt und v. Rosenberg, sowie Aschan optisch-inaktiv. Stellt man die Modelle des Kamphers und Camphans einerseits, sowie der Kamphersäure und Cis-Apokamphersäure andererseits einander gegenüber,

1) Fr. Heusler, Die Terpene (1896) S. 41 (Separatabdruck aus Fehling, Neues Handwörterbuch der Chemie), vgl. auch: Kachler und Spitzer: Ber. D. Chem. Ges. **13**, 615, 2236; 1880. Baeyer, ib. **26**, 826; 1893. Aschan, Ann. Chem. Pharm. **316**, 234; 1901.

rs und einiger sei

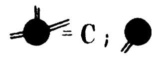
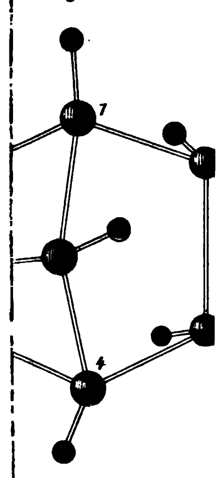
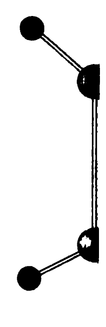


Fig. 16



l-Kampher.



Cis-Ap

$$\begin{array}{lcl} CH_2 & \text{—— } CH \text{ ——} & CH_2 \\ | & CH_3\text{—}C\text{—}CH_3 & | \\ CH_2 & \text{—— } C \text{ ——} & CO \\ & CH_3 & \end{array}$$

Kampher (opt.-aktiv).

$$\begin{array}{lcl} CH_2 & \text{—— } CH \text{ ——} & CH_2 \\ | & CH_3\text{—}C\text{—}CH_3 & | \\ CH_2 & \text{—— } C \text{ ——} & CH_2 \\ & CH_3 & \end{array}$$

Camphan (opt.-inaktiv).

$$\begin{array}{lcl} CH_2 & \text{—— } CH \text{ ——} & COOH \\ | & CH_3\text{—}C\text{—}CH_3 & \\ CH_2 & \text{—— } C \text{ ——} & COOH \\ & CH_3 & \end{array}$$

Kamphersäure (opt.-aktiv).

$$\begin{array}{lcl} CH_2 & \text{—— } CH \text{ ——} & COOH \\ | & CH_3\text{—}C\text{—}CH_3 & \\ CH_2 & \text{—— } CH \text{ ——} & COOH \end{array}$$

Cis-Apokamphersäure (opt.-inaktiv).

Fig. 62.

so erkennt man, daß in beiden Fällen mit der optischen Aktivität auch die Asymmetrie im Aufbau der Moleküle verschwunden ist.

Andererseits erkennt man, daß die Symmetrieebene des Camphans senkrecht steht zur Symmetrieebene der Cis-Apokamphersäure. Damit haben die obigen Konstitutionsformeln auf stereochemischer Grundlage nach zweierlei Richtungen hin ihre Bestätigung gefunden.

Berichtigung.

S. 91 Z. 6 und Z. 20 v. o. lies Natrium statt Kalium.

Über Bandenspektra.

Von

AUG. HAGENBACH, Aachen.

(Mit 1 Figur im Text und Figuren auf 1 Tafel.)

Einleitung.

Heutzutage herrscht wohl kein Zweifel mehr darüber, daß die Spektren der Elemente charakteristisch sind, d. h. daß jedes chemische Element ein oder auch mehrere Spektren besitzt, die nur von dem betreffenden Element erzeugt werden können, so daß kein Spektrum, ja sogar keine einzige Linie gleichzeitig zwei oder mehreren Elementen angehört. Das Auftreten eines bestimmten Emissionsspektrums ist somit ein Beweis für das Vorhandensein des betreffenden Stoffes in der Lichtquelle. Wir wissen z. B., daß, wenn eine Lichtquelle mit dem Spektroskop betrachtet die beiden D-Linien zeigt, in der Lichtquelle Natriumdampf leuchtet.

Ferner kann man mit Sicherheit aussagen, daß viele Elemente nicht nur ein, sondern zwei oder mehrere vollkommen verschiedene Spektren besitzen, je nach den Bedingungen, unter denen wir den Dampf zum Leuchten bringen.

Ebenso wie die Elemente haben auch eine Reihe von chemischen Verbindungen definierte Spektren; ein solches „Verbindungsspektrum“ ist ebenfalls ein Beweis für das Vorhandensein des betreffenden Moleküls.

Dem Aussehen oder besser dem Bau nach kann man die Spektren in zwei Kategorien teilen, nämlich in die Linien- und Bandenspektren.

Quecksilber z. B. besitzt drei Spektren, zwei Linien und ein Bandenspektrum, die alle drei in einer Geißlerröhre erzeugt werden können, je nachdem große, kleine oder gar keine Kapazität dem sekundären Stromkreis parallel geschaltet wird.

Wenn man auch die äußeren Bedingungen kennt, wie das eine oder das andere Spektrum zu erzeugen ist, so weiß man damit noch nichts über die eigentlichen Emissionszentren.

Seit der Gründung der Elektronentheorie ist die Frage nach der Ursache des Leuchtens viel aktueller geworden. Zeeman ist es gelungen, die Lichtschwingungen durch ein Magnetfeld zu beeinflussen und deshalb ist man nun auch geneigt, in den Elektronen die Individuen zu sehen, welche die Schwingungen ausführen, die wir als Spektrallinien erkennen. Von den verschiedenen Ansichten, die von Spektroskopikern ausgesprochen sind, will ich nur einiges erwähnen. Runge geht von dem Zeemaneffekt aus und nimmt an, daß diejenigen Linien, welche von dem Magnetfelde beeinflußt werden, von den negativen Elektronen herstammen. Eine Stütze liegt darin, daß die bekannte Größe $\frac{e}{m}$ (m Masse, e Ladung eines Elektrons) der Größenordnung nach denselben Wert besitzt, wie der aus den Kathodenstrahlen bestimmte. Diejenigen Spektren, welche den Zeemaneffekt nicht zeigen, sollen von den positiv geladenen Molekülen herstammen. Hiergegen sind verschiedene Einwände gemacht worden. Ein Element nämlich gibt in den meisten Fällen entweder ein Banden- oder ein Linienspektrum, nicht aber gleichzeitig beide; jedenfalls können die Versuchsbedingungen so gewählt werden, alsdann müßte in einem Fall das negative Elektron oder der positive Kern die zugeführte Energie aufspeichern, ohne dieselbe nach außen durch Strahlung abzugeben. Ich möche noch auf eine andere Schwierigkeit aufmerksam machen. Die Spektren, welche den Zeemaneffekt zeigen, sind die Linienspektren und ganz speziell die Serien, während die Banden durch das Magnetfeld nicht beeinflußt werden. Die Serien nun, die dieser Ansicht nach von den Elektronen herrühren, zeigen aber Beziehungen zu den Atom-

gewichten der Elemente. Die Abstände der Linien der Dublets bei den Alkalien und der Triplets bei den Erdalkalien sind ja geradezu ein Maß für die Atomgewichte der betreffenden Elemente. Die negativen Partikel, die überall gleich groß sein sollen und rund etwa den tausendsten Teil der Masse des Atomes ausmachen, können doch nicht eine Schwingungsdauer haben, die abhängig ist von der Masse des positiven Atomes.

Man kann schließlich auch diesen Einwand noch umgehen, indem man die Masse überhaupt als scheinbare bezeichnet, und die Masse der Atome durch die Bewegungen eines Elektronenkomplexes als scheinbare auffaßt. Thomson[1]) sucht sich von der Struktur der Atome ganz bestimmte Vorstellungen zu machen. Er nimmt an, daß um ein positives Elektron eine Anzahl von negativen Elektronen alle auf Kreisen in einer Meridianebene um das Zentrum der Kugel herum liegen. Ist die Ladung der positiven Kugel und der negativen Elektronen gleich, so entspricht der ganze Komplex einem neutralen Atom. Sind zuviel oder zu wenig negative Elektronen herumgelagert, so hat man ein positives oder negatives Ion. Diese Ansicht nimmt auch Nutting[2]) an und erklärt die primären und sekundären Spektren (Hittorf-Plückersche Bezeichnung) aus den möglichen Schwingungen der Ringsysteme beziehungsweise der losgerissenen Elektronen. Hemsalech zieht zur Erklärung der verschiedenen Spektren des Stickstoffes die Zusammenstöße der Elektronen und Ionen heran. Auch Deslandres[3]) beteiligt sich an diesen Spekulationen. Um den Unterschied zwischen Banden und Linien zu erklären, stellt er sich vor, daß bei

1) J. J. Thomson, Über die Struktur der Atome: eine Untersuchung der Stabilität und der Schwingungsperioden einer Anzahl Korpuskeln, die in gleichen Abständen auf dem Umfange eines Kreises angeordnet sind, mit Anwendung der Resultate auf die Atomstruktur. Phil. mag. (6) **7**, 237; 1904 und Beibl. **28**, 1270; 1904.

2) P. G. Nutting, On secondary spectra and the conditions under which they may be produced. Bull. Bureau of Standards. **1**, 833; 1904.

3) H. Deslandres, Hauptmerkmale der Linien- und Bandenspektra. Betrachtungen über den Ursprung beider Spektren. Compt. rend. **137**, 1013, 1903; und Beibl. **28**, 660, 1904.

der Bewegung der Elektronen drei Effekte eintreten können. Erstens kann ein Elektron gegen ein Molekül stoßen, wo durch die allgemeinste Bewegung ein Bandenspektrum entstehen soll. Zweitens soll die Zerlegung eines Moleküls in Atome oder andere Teile die einfacheren Banden erzeugen und drittens soll die Vereinigung von Elektron mit Atom die Emission der Linienspektren verursachen. J. Stark[1]) unterzieht die Spektren des Quecksilbers der Kritik. Er steht auf dem Standpunkte, daß die Linienspektren den positiven Atomionen zuzuschreiben seien. Das eine davon soll dem einwertigen, das andere dem zweiwertigen Atomion zukommen. Das Bandenspektrum kommt nach ihm durch Wiederanlagerung eines negativen Elektrons an ein positives Ion zustande. „Sind bei den Ionen eines Elementes mehrere Wertigkeits- oder Dissoziationsstufen vorhanden, so werden dem Elemente auch mehrere Bandenspektren verschiedener Struktur eigen sein, von denen je eines zur Emission kommt bei der Rückbildung einer höhern zur niedern Dissoziationsstufe .... Jedes Element, welches mehrere Valenzstufen besitzt, kann entsprechend viele strukturell verschiedene Linienspektren besitzen.“

Es könnten noch mancherlei diesbezügliche Bemerkungen und Ansichten herangezogen werden, es wird aber genügen, um zu zeigen, daß man von allen Seiten bemüht ist, durch bestimmte Vorstellungen sich ein Bild zu machen von dem Entstehen der Spektren. Faßt man aber alle diese Aussagen zusammen, so muß man gestehen, daß man trotz der Elektronentheorie mit all diesen Spekulationen noch nichts erreicht hat. Es ist ja zu hoffen, daß man auf theoretischem Wege dazu gelangt, den komplizierten Bau der Spektren durch mathematische Formeln darzustellen, die nur mit Zuhilfenahme gewisser Vorstellungen über die Kräfte zwischen den Elektronen aufgestellt sind, aber bis dahin wird es zweckmäßig sein, durch experimentelle Untersuchungen der Konstitution der Spektren und deren Beeinflussung durch äußere Kräfte nachzugehen.

1) J. Stark, Über zwei Linienspektra des Quecksilbers. Drude's Ann. **16**, 490; 1905.

Die Struktur der Bandenspektra.

Obschon von direktem Augenschein die Struktur der Banden als gesetzmäßig auffällt, während die Linienspektren auf den ersten Blick als ein wirres Durcheinander von Linien erscheinen, so ist es doch zuerst gelungen, für eine Reihe von Linienspektren den Bau gewisser Gruppen durch eine mathematische Formel darzustellen. Solche Gruppen haben ja bekanntlich den Namen Serien erhalten.

Bei den Banden kann man natürlich nur da von einer Struktur sprechen, wo dieselben in einzelne Linien aufgelöst sind. Ist das nicht der Fall, so nennt man die Banden diffus. Offenbar ist die Annahme nicht richtig, daß jede Bande bei genügender Dispersion auflösbar ist. Man denke sich bloß den Fall, die tatsächliche Breite der Linien sei größer wie der Abstand der Linien der Bande, dann kann man die Dispersion beliebig steigern, man wird stets einen kontinuierlichen Grund erhalten. Solche diffuse Banden existieren sicherlich, sie bieten aber einstweilen wenig Interesse.

Der erste, der für den Bau der Banden brauchbare Gesetzmäßigkeiten aufstellte, war Deslandres. Seine Gesetze beziehen sich teils auf die Kanten der Bande, d. h. auf die Anfänge von Serien, teils auf die Serien.[1]) Nach einer Reihe von Untersuchungen, die von Schülern von Prof. Kayser in Bonn ausgeführt sind[2]), ist wohl mit Sicherheit zu behaupten, daß

1) Ich verweise hier auf die Darstellung in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Band 2, S. 475 ff. und die Originalabhandlungen von Deslandres, Compt. rend. **100**, 1256; 1885. **103**, 375; 1886 und **104**, 172; 1887.

2) P. Hermesdorf, Über Messungen im Stickstoffspektrum. Inauguraldissertation. Bonn 1902. Georgi, Universitätsdruckerei.

J. Loos, Über Wellenlängen und Gesetzmäßigkeiten in den Hauptbanden des sogenannten Kohlenoxydbandenspektrums. Inauguraldissertation. Bonn 1903. Georgi, Universitätsdruckerei.

J. Lauwartz, Über Messungen und Gesetzmäßigkeiten im Bandenspektrum der Tonerde. Inauguraldissertation. Bonn 1903. Georgi, Universitätsdruckerei.

die Gesetze alle nur annäherungsweise gültig sind, und nur über ein Stück der Banden angewandt werden können. Es muß aber betont werden, daß sie von außerordentlicher Bedeutung sind, weil es nur mittels dieser Regeln gelingt, die zu einer Serie zusammengehörigen Linien zu erkennen.

Von der Kante einer Bande geht mindestens eine Serie aus. Nach Deslandres bilden die Schwingungszahlen (reziproken Wellenlängen) eine arithmetische Reihe. Kayser und Runge hatten in der Cyanbande 3884 nachgewiesen, daß die Abstände der Linien einer solchen Serie nicht immer zunehmen, sondern in einem bestimmten Abstande von der Kante konstant werden und dann sogar abnehmen, was dem Deslandresschen Gesetz widerspricht. Wesentlich später hat dann Thiele[1]) eine ganz andere Auffassung von den Banden veröffentlicht. Nach ihm läuft eine Bande nicht ins Unendliche, sondern die von einer Kante ausgehende Serie konvergiert wieder in einer andern Kante. King[2]) hat zuerst diese sogenannten „Schwänze" der Bande 3884 entdeckt. Unter Anwendung sehr großer Dispersion ist es Jungbluth (l. c.) gelungen, die Zusammengehörigkeit der Kanten der Köpfe mit den Kanten der Schwänze festzustellen. Er konnte die Serien fast von Anfang bis Ende verfolgen und fand, daß die erste Kante des Kopfes mit der

---

O. H. Hindrichs, Über Messungen und Gesetzmäßigkeiten in dem vierten Kohlebande. Inauguraldissertation. Bonn 1904. E. Eisele.

P. Meyerheim, Über das Bandenspektrum des Wasserdampfes. Inauguraldissertation. Bonn 1904. S. Foppen.

W. Lanzrath, Über das Bandenspektrum des Kupfers in der Knallgasflamme. Inauguraldissertation. Bonn 1904.

Fr. Jungbluth, Gesetzmäßigkeiten in dem Bau der dritten Cyanbande. Inauguraldissertation. Bonn 1904; und Astrophys. Journ. **20**, 237; 1904.

B. Käbitz, Über Absorptionsbanden der Chlorsäuren. Inauguraldissertation. Bonn 1904. P. Hauptmann.

1) J. N. Thiele, On the law of spectral series. Astrophys. Journ. **6**, 65; 1895; und Resolution into series of the third band of the carbonbands spectrum. Astrophys. Journ. 8, 1; 1898.

2) A. S. King, Some new pecularities in the structure of the cyanogenbands. Astrophys. Journ. **14**, 323; 1901.

letzten des Schwanzes zusammenhängt. Außer der Bande 3884 ist noch keine in dieser Hinsicht genauer durchstudiert.

Da damit aber festgestellt ist, daß die Banden in einem endlichen Stück des Spektrums verlaufen, und eine solche vollkommene Bande eine gewisse Symmetrie aufweist, so scheint es nicht mehr so auffallend, daß wir bei den verschiedenen Elementen und Verbindungen bald Banden finden, die nach Rot, bald solche, die nach Violett hin verlaufen. Wir können die Vermutung aussprechen, daß wir es bald mit den Köpfen, bald mit den Schwänzen zu tun haben. Bei der Bande 3884 ist zwar die Intensität der Köpfe sehr viel größer, aber in andern Fällen kann dies ja umgekehrt liegen und dann würden wir unter gewöhnlichen Umständen nur die Schwänze finden. Dies hat durchaus nichts Unwahrscheinliches an sich, da, wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden, die Intensitäten variiert werden können.

Einwirkung des Druckes auf die Banden.

Es ist schon erwähnt worden, daß die Banden sich im Magnetfelde anders verhalten wie die Linien. Auch in einem andern Punkt nehmen die Banden eine Sonderstellung ein, nämlich beim Druck. Humphreys und Mohler[1]) haben gezeigt, daß, wenn man den Bogen unter Druck brennt, viele Linien verschoben werden. Die Beträge der Verschiebungen sind zwar klein, aber trotzdem konnten gewisse Gesetzmäßigkeiten gefunden werden. Die Banden aber behalten ihre Lage bei Druckänderungen unverändert bei.

Da ich noch in Bonn eine Reihe von Aufnahmen mit Bogen unter Druck ausgeführt habe, jetzt aber nicht Gelegenheit habe, die angefangene Untersuchung weiterzuführen, so möchte ich mir hier erlauben, über die vorläufigen Resultate kurz zu berichten. Ich fühle mich hauptsächlich durch eine

1) W. J. Humphreys und J. F. Mohler, Effect of pressure on the wave-length of lines in the arc spectra of certain elements. Astrophys. Journ. 3, 114; 1896.

kürzlich von Deslandres veröffentlichte Arbeit veranlaßt, zu der ich einiges Ergänzendes sagen kann.

Um den elektrischen Lichtbogen unter Druck zu brennen, wurde folgende Einrichtung getroffen: In einem eisernen Kasten *A* (s. Fig. 1) waren verschiedene Ansätze und Öffnungen angebracht, die zum Einführen der Elektroden und zum Beobachten usw. dienten. *B* war ein etwa 10 cm langer Hohlzylinder, in dem ein gut eingeschliffener Stahlzylinder *C* als Träger der einen Elektrode *E* verschiebbar eingesetzt war. Unten war *C* mit einer großen Schraubenmutter *M* verbunden und konnte durch Schrauben so weit gehoben werden, daß die Elektroden sich berührten. So war es möglich, den unter Druck häufig erlöschenden Bogen wieder in Gang zu bringen. *D* war ein aufgeschraubter Deckel, der mit einem Lederring eine Quarzplatte anpreßte, die auch das ultraviolette Licht austreten ließ. Auf der gegenüberliegenden Stelle befand sich auch eine kleine leicht abzudichtende Öffnung *F*, durch welche man die mit Metallen oder Metallsalzen beschlagene Quarz-

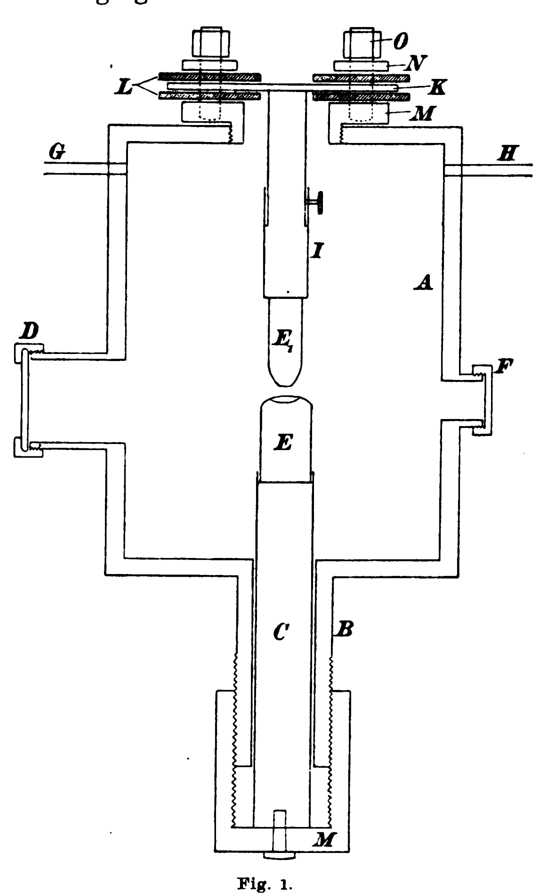


Fig. 1.

platte wieder reinigen konnte. Die beiden Ansätze *G* und *H* dienten einerseits zur Anbringung eines Manometers und andererseits zur Verbindung mit einer Kohlensäurebombe, die den Druck lieferte. Die zweite Elektrode befand sich in einem verstellbaren Arm, der mit der Messingplatte verlötet war. Die Platte war nach oben und unten durch zwei Fiberringe *L* isoliert und mit einem Metallring *N* auf den Deckel *M* mittels 8 kräftiger Schrauben gepreßt. Der Deckel war mit einem Gewinde mit dem Kasten fest verschraubt. Die verschiedenen Dichtungen hielten alle bis 20 Atmosphären dicht, nur an der Gleitstelle der verschiebbaren Elektrode zischte die Kohlensäure etwas heraus, doch konnte man von der Bombe durch passende Hahnstellung stets so viel zuströmen lassen, daß während der Zeit der Exposition der Druck auf eine halbe Atmosphäre konstant blieb.

Im allgemeinen brennt der Bogen unter Druck sehr schlecht. Bei einer Spannung von 76 Volt kann man die Elektroden selten über ein bis zwei Millimeter entfernen, ohne daß der Bogen erlischt.

Die Aufnahmen sind in gewohnter Weise mit einem großen Rowlandschen Konkavgitter von 6,6 m Krümmungradius aufgenommen. Die Aufstellung des Gitters ist die Rowlandsche. Zu Vergleichszwecken wurde stets auf dieselbe photographische Platte das Spektrum des Bogens unter Druck und ohne Druck (bald in Luft, bald in Kohlensäureatmosphäre) untereinander photographiert. Als Elektroden dienten Kohlen bald rein, bald mit Salzen bestrichen.

Über den Einfluß des Druckes auf Bandenspektren ist noch sehr wenig bekannt. Aufgefallen war den Spektroskopikern die Tatsache, daß die Cyanbande 3884 bei geringem Druck, also in Geißlerröhren erzeugt, zwischen der ersten und zweiten Kante ein auffälliges Minimum zeigt. Soviel ich weiß, war dies Minimum auch von Deslandres in Sternspektren beobachtet.

Auf gewisse Unterschiede in den Stickstoffbanden, je nachdem dieselben unter Atmosphärendruck oder in Vakuumröhren

erzeugt sind, haben wir[1]) zuerst aufmerksam gemacht. Vor allem ist auffällig, daß der Intensitätsabfall in den Banden in den beiden Fällen ein anderer ist, und außerdem verhalten sich die verschiedenen Serien der Banden unter Druck anders wie im Vakuum.

Deslandres[2]) bestätigt nun die Tatsache und verfolgt die Änderungen genauer, was ihm dadurch möglich wird, daß er große Dispersion anwendet.

Die von ihm untersuchte Stickstoffbande 3914 hat in der Struktur große Ähnlichkeit mit der Cyanbande 3884 und nun stellt sich heraus, daß auch die Änderungen, welche der Druck hervorbringt, in beiden Fällen identisch sind. Diese Beobachtungen beziehen sich alle auf Unterschiede zwischen Atmosphärendruck und wenigen Millimetern.

Meine Aufnahmen enthalten die Kohle- und die Cyanbanden. Da der Bogen in Kohlensäure brannte, so treten die Cyanbanden an Intensität gegen die Kohlebanden zurück, oder noch richtiger ist die Behauptung, daß die Kohlebanden überhaupt intensiver werden, ohne daß die Cyanbanden viel an Intensität verlieren. Eine Ausnahme macht allerdings die erste Cyanbande, welche ganz verschwindet, wenn man den Stickstoff ganz ausschließt.[3])

Eine Verschiebung der Kanten oder der Serienlinien habe auch ich nirgends beobachtet.

Beeinflußt hingegen wird die Intensität und die Schärfe der Banden. Beide Gruppen von Banden, die der Kohle und des Cyans, werden unter Druck unscharf; hingegen wird die Unschärfe bei den Kohlebanden bedeutender. Möglicherweise spielt hier auch die Gegenwart von Kohlensäure eine Rolle.

Was nun die Intensität innerhalb der Banden betrifft, so

---

1) A. Hagenbach und H. Konen, Über das Bandenspektrum des Stickstoffs bei Atmosphärendruck. Phys. Zeitschr. **4**, 227; 1903.

2) Deslandres, Groupe des bandes negativ de l'air avec une forte dispersion variation du spectre avec la pression. Compt. rend. **139**, 1174; 1905.

3) O. H. Hindrichs, l. c.

ist zunächst auffallend, daß in der Bande 5165 die eine Serie bis zu Beginn der nächsten Bande 4737 kaum eine Abnahme der Intensität zeigt. Die Kante nimmt gegenüber Atmosphärendruck an Intensität nicht zu. Ich möchte nach meinen Aufnahmen sogar sagen, daß diese eine Serie ihre größte Intensität gar nicht mehr in der Kante hat, sondern etwa 100 AE tiefer. Die anderen Serien hingegen scheinen unter Druck ebenso rasch abzuklingen wie sonst. Auch in der Bande 4737 kommen Unterschiede vor, hingegen habe ich zu wenig Material, um die Sache quantitativ verfolgen zu können. Ich möchte nur ganz allgemein bemerken, daß auch bei höheren Drucken (15—20 Atm.) ähnliche Unterschiede eintreten, wie Deslandres und wir dieselben bei niederen Drucken bemerkt haben.

Auf der Tafel befindet sich ein Stück einer solchen Aufnahme des Bogens unter Druck. Der zweite Streifen ist die Fortsetzung des ersten. Man sieht den Kopf der Bande 5165 und erkennt leicht die eine starke Serie, die bis zur Kante der nächsten Kohlebande 4737 kaum an Intensität abgenommen hat. Vor der Kante 5165 befindet sich das Magnesiumtriplet 5184, 5173, 5168 stark verbreitert und selbst umgekehrt unter Druck, während darunter unter Atmosphärendruck dieselben Linien diese Erscheinung nicht zeigen. Der Druck betrug bei der Aufnahme 16 Atm. Die Dispersion beträgt rund 2 A. E. pro mm.

Der Bau der Banden ist im allgemeinen ein sehr verwickelter und das Aufsuchen der zusammengehörigen Linien ist eine außerordentlich mühsame Arbeit. Hoffentlich wird sich der Druckeinfluß ganz allgemein bei den Banden zeigen, dann hätte man ein gutes Hilfsmittel einzelne Serien leicht herauszufinden und ferner werden voraussichtlich manche Teile von Banden durch Intensitätsverschiebung zugänglich, die man unter normalem Druck nicht photographieren kann. Hier ist ein reiches Feld für experimentelle Arbeiten.

Vorkommen der Bandenspektren.

Will man ein Element auf sein Spektrum hin untersuchen, so muß man dasselbe in Dampfform zum Leuchten

bringen. Bei festen Substanzen hat man hauptsächlich drei Methoden. Erstens dient als intensivste Lichtquelle der elektrische Lichtbogen, wobei man als Elektroden Kohlen, auf die man ein Salz oder das Element selbst bringt, oder Metalle (zur Untersuchung derselben) verwendet. Zweitens kann man den Funken zwischen denselben Elektroden übergehen lassen und erhält dann das Funkenspektrum. Drittens liefert die Substanz, in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, das Flammenspektrum. Bei Gasen muß man Geißlersche Röhren anwenden.

Frägt man nun, bei welchen Methoden Banden auftreten, so kann man sagen, daß bei allen genannten Methoden unter Umständen solche erscheinen, am seltensten allerdings im Funken, am häufigsten in der Flamme. Sehr viel schwieriger ist aber die Frage zu beantworten, welche Banden Elementen und welche chemischen Verbindungen angehören. Verbindungsspektren bestehen, soviel wir bis jetzt wissen, stets aus Banden. Verwenden wir Salze zur Erzeugung, so erhalten wir durch die hohe Temperatur, durch chemische und elektrische Einflüsse Zersetzungen. Häufig aber werden auch Umsetzungen besonders bei Gegenwart von Sauerstoff eintreten. Manche Banden werden aus diesem Grunde den Oxyden zugesprochen. Auf diesem Gebiete herrschen aber noch mehr Vermutungen wie Beweise.

Da wir (Konen und ich) für die Zusammenstellung des Spektralatlasses[1]) unter möglichst denselben Versuchsbedingungen von fast allen chemischen Elementen die verschiedenen Spektren aufgenommen haben, so sei es mir gestattet, eine kurze Zusammenstellung der Elemente zu geben, welche nach einer der genannten Methoden Banden zeigen.

Die übrige Literatur ist nur so weit berücksichtigt, als es zur Ergänzung notwendig erschien.

Ich unterscheide nicht, ob die Banden diffus oder in

---

1) A. Hagenbach und H. Konen, Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente. Gustav Fischer, Jena 1905.

Linien aufgelöst sind, schon aus dem Grunde, weil unsere mit relativ kleiner Dispersion aufgenommenen Photographien häufig den Entscheid nicht zulassen, ob die nicht aufgelösten Banden wirklich oder nur wegen zu geringer Dispersion diffus erscheinen.

Von den Alkalien zeigen Natrium, Kalium und Rubidium diffuse Banden in der Leuchtgas-Sauerstoffflamme; im Bogen und Funken sind gewöhnlich nur Linien. Es ist nicht mit Bestimmtheit zu sagen, ob dieselben den Oxyden oder den Elementen zuzuschreiben sind.

Besonders stark erscheinen Banden bei den Erdalkalien. Bei Verwendung der Chloride erhielten wir Banden im Bogen, in der Flamme und mit Ausnahme von Ba auch im Funken mit Kapazität. Wählt man andere Salze, so treten häufig teilweise andere Banden auf. E. Wiedemann[1]) hat die Oxyde, Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride der Erdalkalien in der Flamme qualitativ studiert und gefunden, daß jedesmal andere Banden aufleuchten. Wir haben in unserm Atlas nur ein Beispiel dafür gegeben, indem wir Baryumchlorid und -hydroxyd in die Flamme gebracht haben. Bei letzterem treten Banden auf, die in der mit Chlorid gemachten Aufnahme fehlen; offenbar aber zeigen diese eine andere Struktur als die entsprechenden Banden des CaO und SrO, gehören also vielleicht dem Ba selbst an. Zu erwähnen wäre hier auch noch, daß King[2]) durch Erhitzen im elektrischen Ofen von den drei Erdalkalien eine Reihe von Banden im Ultraviolett entdeckt hat, die, da auch in diesem Falle Luft zugegen war, dem Oxyd zugeschrieben wurden.

Von der Gruppe Magnesium, Zink, Cadmium und Quecksilber geben die beiden ersten in der Flamme einen kontinuierlichen Grund, der als diffuse Banden aufzufassen ist. Magnesium besitzt im Bogen, besonders wenn er intermittierend

1) E. Wiedemann, Über Verbindungsspektren. Boltzmann-Festschrift S. 816, 1904.

2) A. S. King, Über Emissionsspektren von Metallen im elektrischen Ofen. Drude's Ann. 16, 360; 1905.

brennt, eine Gruppe von Oxydbanden, die in Linien auflösbar sind. Cd gibt nach Hartley auch Banden. Interessant ist Hg. Im Vakuumrohr, wenn keine Kapazität eingeschaltet ist, liefert Hg ein linienreiches Bandenspektrum. Unter Umständen tritt es auch in der Vakuumbogenlampe auf. Hier hat man es mit Sicherheit mit einem Spektrum eines Elementes zu tun.[1]) Längst bekannt sind auch die Bandenspektren der Halogenide des Hg. Bor besitzt zwei Bandenspektren, ein diffuses in der Flamme, im Funken und auch im Bogen in gewissen Teilen (darauf komme ich im Schlußabschnitt noch zurück), und ein auflösbares im Kern des Bogens.

Aluminium hat ein aus zahlreichen Gruppen bestehendes Bandenspektrum, das der Tonerde oder dem Al selbst angehört.[2]) Lauwartz (l. c.) hat es auf die Struktur hin genauer untersucht. Bei Indium fanden wir keine Bande, während Thallium durch eine diffuse Bande in der Flamme nachweisbar ist.

Zink und Blei lassen sich in der Flamme durch charakteristische Banden erkennen, ebenso Wismut. Vermutlich sind es Verbindungsspektra.

Arsen, Antimon, Silicium und Niob haben im Bogen nur Linien. Die eine Bande im Funkenspektrum des Zirkons gehört vielleicht einem andern Element an.

Sehr stark und charakteristisch sind die Banden von Yttrium, Ytterbium und Lanthan im Bogen. Um diese Substanzen nachzuweisen, dürften die Banden ein wesentlich einfacheres Mittel sein, wie die Linienspektren, die aus zahllosen, meist schwachen Linien zusammengesetzt sind.

Von der ganzen Gruppe Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Gadolinium, Holmium und Erbium ist nur bei Ho eine Bande entdeckt worden und diese ist als zweifelhaft zu bezeichnen. Wolfram und Thor besitzen viele intensive Banden,

---

1) Vgl. Literatur bei J. Starck, l. c.

2) A. Wüllner, Festschrift, Bonn 1868. u. B. Hasselberg, Zur Spektroskopie der Verbindungen: Spektrum der Tonerde. Stockholm 1892.

letzteres sogar im Funken. Uran ist nicht genügend bekannt; die Linien sind so zahlreich, daß man es mit großer Dispersion untersuchen müßte.

Molybdän, Titan, Vanadium und Chrom haben Banden im Bogen, von Mangan, Eisen, Nickel und Kobalt die beiden ersten im Bogen und Flamme, die beiden letzten nur in der Flamme. Die Platinmetalle weisen nur Linien auf.

In den Flammenspektren von Kupfer und Silber hat Hartley[1]) zahlreiche Banden photographiert. King (l. c.) hat im Elektrischen Ofen bei Cu noch neue Banden aufgefunden. Lanzrath (l. c.) hat einzelne Banden genauer ausgemessen. Mit Ausnahme von Wasserstoff, Helium und Argon gaben alle in Geißlerröhren untersuchten Gase Banden, nämlich Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Selen, Schwefel, Tellur?, Chlor, Brom und Jod, und zwar meistens, wenn keine Leidener Flasche dem Stromkreis parallel geschaltet wird.

Kohle liefert im Bogen die bekannten Kohle- und Cyanbanden. Ferner sind noch verschiedene Verbindungsspektren, das sogenannte Swan- und das Kohlenoxydspektrum bekannt, wovon das erstere im Brenner bei Gegenwart von Kohlenwasserstoffen entsteht, das letztere im Geißlerrohr erhalten werden kann.

Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, daß die Mehrzahl der Elemente bzw. deren Oxyde und andere Verbindungen Bandenspektren erzeugen können. Stellte man aber die Liste der genauer untersuchten Banden zusammen, so würde man recht bald zu Ende sein. Das Studium der Struktur ist nur möglich bei großer Dispersion und häufig vereitelt die geringe Lichtstärke der Apparate die Untersuchung. Über Beziehungen der Banden zu andern physikalischen Größen ist so gut wie noch nichts bekannt, es bedarf weiterer systematischen Arbeiten.

---

1) W. N. Hartley und H. Ramage, Bandenspektra von Metallen in Flammen. Dubl. Trans. (2) 7, 338; 1902. Bei Anwendung einer Sauerstoff-Wasserstoffflamme zeigen die meisten Elemente Bandenspektra.

Über die Emission verschiedener Teile des Bogens.

Die genannten Lichtquellen Bogen, Funken, Flamme und Geißlerröhren sind alle mehr oder weniger komplizierter Natur. Schon von bloßem Auge kann man konstatieren, daß verschiedene Teile der Lichtquellen verschieden emittieren.

Um den elektrischen Lichtbogen in den einzelnen Teilen spektral zu untersuchen, gibt es mehrere Methoden. Die älteste ist wohl von Lockyer angegeben und unter dem Namen der Methode der „kurzen und langen Linien" bekannt. Dem Prinzipe nach wird diese Methode vielfach angewendet, indem man schon aus rein praktischen Gründen den Bogen auf den Spalt projiziert. Jedoch werden meistens durch das zufällige Hin- und Herschwanken des Bogens während der Expositionszeit alle Teile des Spaltes von allen Teilen des Bogens bestrahlt, so daß man ein Spektrum aller Teile des Bogens ohne Auswahl erhält. Beim Konkavgitter kommt noch der Astigmatismus dazu, der ungünstig wirkt.

Für die Untersuchung der Bandenspektren ist es wünschenswert, nur einzelne Teile des Bogens spektral zu photographieren.

Ich habe zu diesem Zweck ein sehr großes Bild des Bogens entworfen und dafür Sorge getragen, daß gerade der gewünschte Teil auf den Spalt fiel. Bei einer etwa fünffachen Vergrößerung ist das Bild so groß, daß man auch bei den immer eintretenden Schwankungen des Bogens eine gewünschte Stelle mit dem Spalt herausschneiden kann. Hier ist noch eine andere Beobachtungsart zu nennen. Abney[1]) gibt eine Methode an, wonach man eine Lichtquelle in einer Spektrallinie beobachten kann. Für konstante Lichtquellen wie die Sonne ist dieselbe wohl mit Erfolg anzuwenden, hingegen habe ich mich überzeugt, daß man beim Bogen keine brauchbaren photographischen Aufnahmen erhält, die man miteinander vergleichen könnte. Selbst wenn man mit einem Doppelspalt

1) Abney, Proc. roy. soc. **60**, 13; 1896/97. Für die Methode sei auf die Abhandlung verwiesen.

zwei zu untersuchende Linien herausschneidet und also zwei Bilder des Bogens gleichzeitig aufnimmt, so bleibt eben der flackernde Bogen ein ungünstiges Objekt, da man mit Momentaufnahmen nicht auskommt.

Es ist bekannt, daß bei Anwendung von Kohleelektroden der eigentliche Bogen, d. h. die Stelle zwischen den Kohlen die Cyan- und Kohlebanden emittiert.

Brennt man den Bogen mit großer Stromstärke, so gewinnt er eine etwas andere Form, indem seitlich noch eine „Flamme" entsteht, die mehrere Zentimeter lang sein kann und nach oben flackert. Diese Flamme kann man stets erzeugen, ob man reine Kohlen nimmt, oder ob irgend ein Salz eingeführt ist.

Von dieser Flamme habe ich nach der vorherbeschriebenen Methode, wobei ein stark vergrößertes Bild auf den Spalt projiziert wird, eine Reihe von Aufnahmen gemacht, nachdem ich mich mit einem Taschenspektroskop überzeugt hatte, daß dieselbe häufig Banden emittiert.

Da mir kein Spektrograph zur Verfügung stand, so habe ich mir mit einem gewöhnlichen Spektralapparat mit zwei Prismen geholfen, wobei das Fernrohr durch eine gewöhnliche photographische Kamera ersetzt war. Als Linse benutzte ich aber nicht ein achromatisches Objektiv, sondern eine ganz einfache Linse.[1]) Ich erhielt dabei das ganze sichtbare Spektrum gleichzeitig auf der Ebene der schief stehenden Platte so weit scharf, daß es für qualitative Untersuchung genügte. Die Brennweite der Linse betrug 40 cm. Die orthochromatischen Platten (Kransleder, München) reichten bei langer Exposition bis etwa 670, während man bei kurzer Exposition nur noch das Orange erhielt.

Zunächst benutzte ich gewöhnliche Kohleelektroden. Die Flamme leuchtet hellgrün. Die Aufnahme zeigt ein Bandenspektrum, bestehend aus diffusen Banden. Die Lage der

---

1) Vgl. J. Hartmann, Über ein Kameraobjektiv für Spektrographen. Zeitschr. f. Instrumentenkunde, **24**, 257; 1904.

Banden ließ vermuten, daß man es mit Borbanden zu tun hat. Bor besitzt zwei Bandenspektren. Das eine längst bekannte entsteht im Bunsenbrenner bzw. Knallgasgefäße bei Gegenwart von Borsäure. Die Banden gehören wahrscheinlich der Borsäure an. Das zweite ist einige Male gesehen worden, wir haben es im Atlas zum ersten Male reproduziert. Nimmt man dasselbe mit dem großen Konkavgitter auf, so sind die Banden in zahllose Linien aufgelöst, wie wir uns durch Aufnahmen überzeugt haben. Dies Spektrum ist wohl dem Bor zuzuschreiben.

Um nun die Identität des Bandenspektrums, das in der Flamme des Kohlebogens erscheint, mit dem diffusen Borsäurespektrum zu beweisen, wurde die Hälfte des Spaltes mit der Bogenflamme, die andere Hälfte mit der Leuchtgas-Sauerstoffflamme, in die Borsäure auf einem Kohlenstäbchen eingeführt wurde, beleuchtet. Die Aufnahme zeigt vollkommene Koinzidenz der Banden, wie die Reproduktion (vgl. Tafel Fig. 4) erkennen läßt.

Ich habe Kohlen von verschiedenen Firmen untersucht, sie zeigten alle dasselbe. Daß Kohlen Bor enthalten, war schon bekannt durch einige Borlinien, die immer als „Bogenlinien" auftreten. Auffällig erscheint die Tatsache aber doch.

Ferner brachte ich in den Bogen Borsäure und verglich den eigentlichen Bogen mit der bei großer Stromstärke entstehenden Flamme. Man findet, wie zu erwarten ist, die beiden verschiedenen Bandenspektren, das eine im eigentlichen Bogen, das andere in der Flamme.

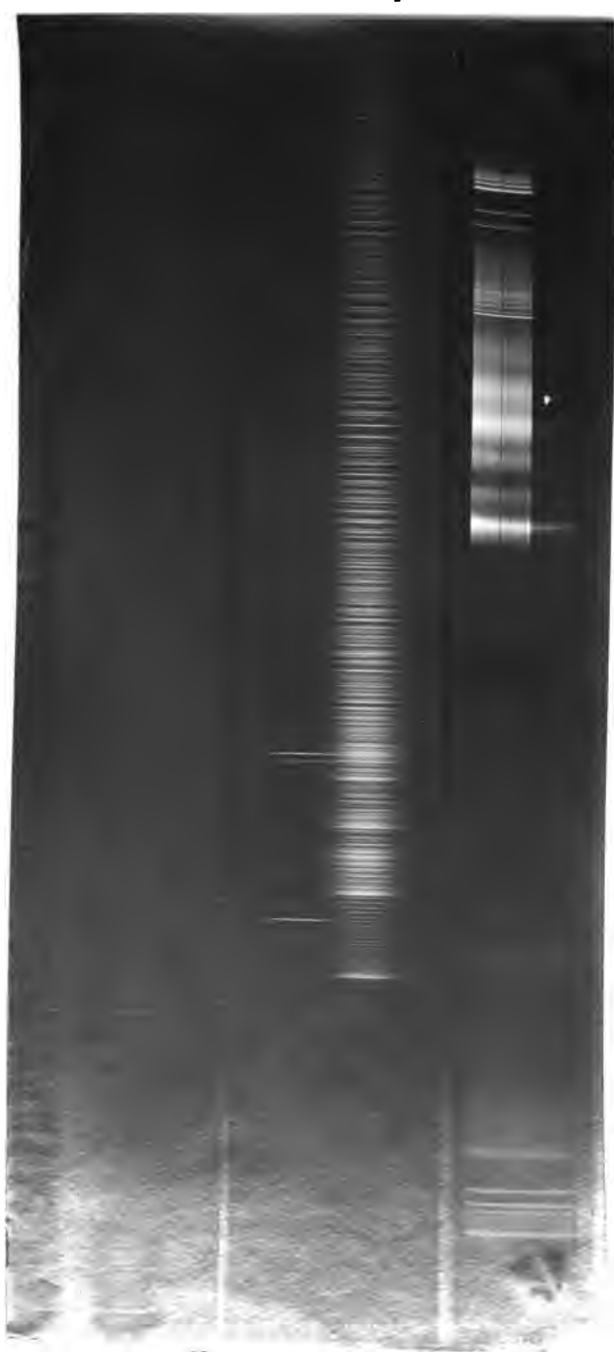
Ich habe dann noch eine Anzahl beliebiger Salze der Alkalien und Erdalkalien auf diese Weise untersucht. Man erhält fast immer Banden, und zwar wahrscheinlich die der Oxyde besonders leicht. Vor allem möchte ich nur darauf aufmerksam machen, daß die Intensität wesentlich überlegen ist der des Knallgasgebläses, was für die Aufnahme mit erheblicher Dispersion wichtig ist. Bei der reproduzierten Aufnahme z. B. beträgt die Exposition des Brenners das zwölffache.

Die zweite Reproduktion ist eine Aufnahme der Bogen-

flamme, wo $BaCl_2$ auf die Kohlen gebracht war. Die Expositionsdauer betrug 20 Sek. Man erkennt die zahlreichen Banden (Oxyd? und Chlorid?).

Nur nebenbei will ich bemerken, daß auch für die Linienspektren Interessantes bei dieser Methode zu erwarten ist, indem in der Flamme die Linien auch nur mit Auswahl erscheinen.

Jedenfalls ist es wünschenswert, nach dieser Methode verschiedene Salze der Elemente zu untersuchen.



Oben Kohlebande 5165, Mitte Fortsetzung derselben und Bande 4737 unter 16 Atmosphären Druck.
Unten links Baryumchlorid in der Bogenflamme; rechts Borbanden in der Kohlebogenflamme, darunter Bor in Leuchtgassauerstofflamme.

Eine optische Methode zur direkten Messung des Mitschwingens bei Pendelbeobachtungen.

Von

K. R. Koch, Stuttgart.

(Mit 2 Figuren.)

Bei allen Messungen der Schwerkraft durch Pendelschwingungen ist bekanntlich die Kenntnis der Größe des elastischen Mitschwingens der Pendelunterlage (des Stativs) von großer Wichtigkeit; die Vernachlässigung dieser Störungsquelle führt, wie die Beobachtungen zeigen, unter Umständen zu nicht unbedeutenden Fehlern in der Bestimmung der Schwerkraft selbst.

Diese von Bessel nicht berücksichtigte, wenngleich wohl gekannte[1]) wichtige Korrektion wurde bis 1875 bei den Pendelmessungen vernachlässigt, bis in diesem Jahr auf Anregung des Generals v. Baeyer dieselbe von Peirce (Hoboken) und gleichzeitig von Cellérier (Genf) gleichsam von neuem entdeckt und der Betrag, um den sich die Länge des mathemathischen Pendels durch das Mitschwingen des Stativs ändert, durch eine Formel festgelegt wurde, die, unter Einführung gewisser vereinfachender Betrachtungen und erlaubter Vernachlässigungen abgeleitet, eine sehr einfache Beziehung zwischen dem vom Pendel ausgeübten Druck Mg ($M =$ der Masse des Pendels), der Elastizität E des Stativs, der Länge l des un-

---

1) Helmert, Beiträge zur Theorie des Reversionspendels. Potsdam 1898. S. 67 ff.

gestörten mathematischen Pendels, dem Abstand h des Schwerpunkts des Pendels von der Schneide, mit der es auf der Unterlage (dem Stativ) ruht, feststellt. Die durch das Mitschwingen gestörte Länge des mathematischen Pendels l' ist nämlich (vgl. Helmert, l. c., S. 70)

$$l' = l + \frac{Mg}{E} \cdot \frac{h}{l}.$$

Die Änderung der Pendellänge und damit der Schwingungsdauer würde mithin durch das zweite Glied der rechten Seite der Gleichung durch $\frac{Mg}{E} \cdot \frac{h}{l}$ gegeben sein.

Über die Größe E herrscht in der einschlägigen Literatur eine gewisse Unbestimmtheit.[1] Jedenfalls erhält man, wenn man entsprechend der bekannten Beziehung: Elastizität $= \frac{\text{Druck}}{\text{Deformation}}$ als Deformation die Verschiebung $d\sigma$ des Pendellagers, die während und durch die Schwingungen des Pendels eintritt, — die sich direkt messen läßt — in die obige Gleichung von Peirce einsetzt, Werte von $l' - l$ und daraus berechnete Änderungen der Schwingungsdauer dt, die der Wirklichkeit nicht entsprechen.

Es läßt sich natürlich empirisch eine Beziehung zwischen der direkt beobachteten Verschiebung des angewandten Lagers und der dadurch bewirkten Änderung der Schwingungsdauer aufstellen. Doch werden die gefundenen Konstanten doch nur für dieses bestimmte Stativ und seine Aufstellung Gültigkeit haben, so daß ich hier nicht näher darauf eingehen will. Ich habe mich begnügt einfach Proportionalität zwischen beiden anzunehmen.

Die Verschiebungen des Lagers (des Stativkopfes) werden jedenfalls nur gering sein; es ist deshalb eine Messungsmethode von genügender Präzision zu wählen. Mit dem Mikroskop werden sich diese Verlegungen unter Umständen wohl noch wahrnehmen, aber, da seine Leistungsfähigkeit nur bis zur Erkennung von Größen bis 0,17 μ ca. reicht, nicht mit ge-

1) Helmert, l. c., S. 71.

nügender Präzision messen lassen. Versuche, diese Bewegungen durch mechanische Mittel etwa nach Art des Fühlhebels zu vergrößern und damit der Messung zugänglich zu machen, führten nicht zum Ziele.[1]) Ich versuchte deshalb diese Verschiebungen nach der mit Erfolg von mir zur Messung geringer elastischer Biegungen von Stäben und damit Bestimmungen der Elastizitätskoeffizienten von Kristallen benutzten Methode[1]) der Verschiebung von Interferenzfranzen, also durch Lichtwellen zu messen.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß auf einer festen Unterlage eine vertikale Glasplatte parallel zu einer an der Auflageplatte des Pendels (also am Pendelstativkopf) befestigten in geringem Abstand aufgestellt wurde. Zwischen beiden Platten wurden durch homogenes Licht Interferenzen erzeugt und dann bei dem Mitschwingen des Stativs die am Fadenkreuz eines davor fest aufgestellten Mikroskops durchgehenden Interferenzfranzen gezählt. Jede Verschiebung der Streifen gegen das Fadenkreuz um ihren Abstand voneinander entspricht bei senkrechter Inzidenz des Lichtes einer Verlegung des Stativkopfes um die halbe Wellenlänge des angewandten homogenen Lichtes. Benutzt man z. B. das grüne Quecksilberlicht, so läßt sich, da ein Zehntel des Abstandes der Streifen noch bequem zu schätzen ist, die Verschiebung selbst auf rund 0,02 μ genau angeben. Der Bequemlichkeit in seiner Erzeugung und Anwendung wegen benutzte ich für die von mir im Pendelkeller angestellten Versuche das durch Chlornatrium in einer kleinen Weingeistflamme oder im Bunsenbrenner erzeugte Natriumlicht, da wegen der örtlichen Ver-

1) Die Arbeit von Nagaoka, Shinjō, Ōtani, Absol. Messung der Schwerkraft in Kyoto usw., in der eine mechanische Methode der Messung angegeben ist, war noch nicht erschienen, als ich diese Versuche anstellte.

2) Vgl. K. R. Koch, Über die Bestimmung der Elastizitätskoeffizienten aus der Biegung kurzer Stäbchen. Wied. Ann. 5, S. 251 ff. Untersuchungen über die Elastizität der Kristalle des regulären Systems. Ebenda 18, S. 325 ff.

hältnisse die Anwendung einer Quecksilberbogenlampe nicht möglich war; hierdurch ist dann allerdings die Genauigkeitsgrenze auf rund 0,03 μ erhöht.

Bei den Vorversuchen war das v. Sterneck sche Stativ[1]), auf dem ruhend das Pendel seine Schwingungen ausführte, auf einem in die Haushauptwand eingemauerten Sandsteinkonsol von 12 cm Dicke aufgestellt. An der Stirnfläche des v. Sterneck schen Stativs, möglichst parallel zum Pendelspiegel, war die Spiegelglasplatte (G_1) (vgl. Fig. 1) von ungefähr 2 $\times$ 2 cm Fläche mit Klebwachs angekittet; auf einem unmittelbar daneben an derselben Wand mit zwei großen Haken befestigten transportablen Holzkonsol (von ungefähr 10 cm Dicke) befand sich auf passendem Stativ befestigt die zweite Spiegelglasplatte G_2, die der am Pendelstativ befestigten in geringem (ca. 0,2—0,3 mm betragenden) Abstand parallel gegenübergestellt wurde. Eine dritte unter 45° geneigte Platte G_3 reflektierte das von der Lichtquelle L kommende, durch die Konvexlinse C parallel gemachte Licht auf die Platten G_1 und G_2, zwischen denen sich bei paralleler Stellung dann die Interferenzen ausbildeten.

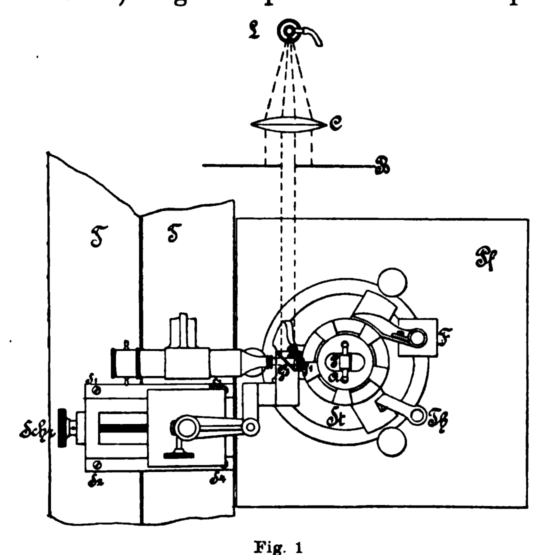


Fig. 1

Die parallele Stellung wurde anstatt durch mühsames Ausprobieren mit den Stellschrauben sehr leicht in der Weise hervorgerufen, daß unter Zwischenlage eines Staniolblättchens

1) Häufig beschrieben z. B. Ztschr. f. Instr. 8, 1888, S. 157 ff.

beide Platten G_1 und G_2 unter Benutzung der Schraube (*Schr*) leicht gegeneinander gepreßt wurden. Erweichte man hierbei (etwa durch leichte Erwärmung vermittelst eines Zündholzes) das Klebwachs, mit dem G_1 am v. Sterneckschen Stativ befestigt war, so stellten sich beide Platten von selbst hinreichend parallel; löste man dann nach Erhärtung des Klebwachses die Schraube (*Schr*), so konnte das Staniolblatt leicht entfernt werden und eine etwa wünschenswerte geringe Korrektion durch eine der Schrauben (S_1 bis S_4) ausgeführt werden. Man hatte so zugleich durch die Zwischenlagerung des Staniolblattes auch die Gewißheit, daß eine Berührung der Glasplatten G_1 und G_2 nicht stattfand.[1]) Auffällig war bei dieser mehr provisorischen Aufstellung der äußerst geringe Betrag der Verschiebung des Stativs von nur ca. 0,8 bis 0,9, also im Mittel von 0,85 Streifenbreiten — also da die Wellenlänge des angewandten Natriumlichtes 0,000589 mm betrug, von 0,00025 mm = 250 $\mu\mu$ —. Das Pendel besaß hierbei die bei den Pendelmessungen gebräuchliche Amplitude von 12 bis 13 Bogenminuten. Es liegt nun der Einwand nahe, daß die Schwingungen durch die Wand auch auf das zweite Konsol und damit auf den Interferenzapparat übertragen würden, der somit ebenfalls Mitschwingungen ausführte, so daß die beobachtete Streifenverschiebung nur die Differenz der beiden Amplituden geben würde. Ich erinnere hierbei an die bekannte Tatsache, daß Pendeluhren, solange sie an derselben Wand nebeneinander aufgehängt sind, eine bemerkenswerte Übereinstimmung ihres Ganges zeigen, die aufhört, wenn man sie voneinander trennt.

Es wurde deshalb das Pendelstativ auf einem Steinpfeiler, der auf dem Zementfußboden aufgegypst war, aufgestellt, getrennt von ihm war ein zweiter Steinpfeiler aufgebaut, auf

1) In der Figur ist (*Pf*) ein Pfeiler, auf dem das v. Sterneck sche Stativ (*St*) aufgestellt ist. (*A*) ist das Achatlager, auf dem das Pendel (*P*) seine Schwingungen ausführt. (*F*) ist ein Fadenpendel, (*Th*) ein Thermometer. (*L*) ist die Quelle des homogenen Lichtes, (*C*) eine Konvexlinse, um die Strahlen parallel zu machen.

dem sich das Stativ mit dem Interferenzapparat befand. Die Beobachtungen ergaben nicht wesentlich andere Werte als vorher; nämlich bei einer Amplitude des Pendels von ca. 13′ eine Verschiebung der Inferenzstreifen um ungefähr 0,6 ihrer Breite, mithin eine Verschiebung von rund 180 $\mu\mu$.

Da auch gegen diese Aufstellung derselbe Einwand erhoben werden könnte, so wurde für die definitiven Untersuchungen der zweite Pfeiler, der den Interferenzapparat trug, durch eine andere einwandfrei-stabile Aufstellung ersetzt.

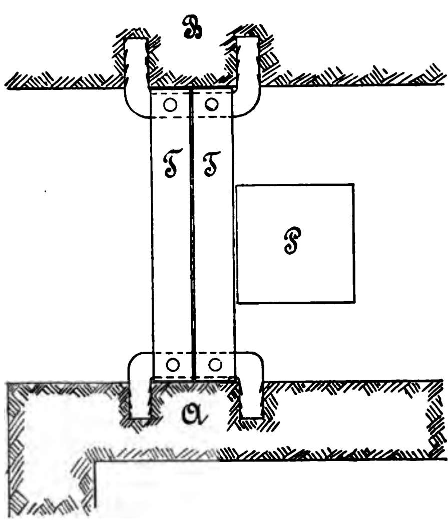


Fig. 2.

Die hintere Abteilung des Pendelkellers besitzt nämlich einen schmalen Gang zwischen zwei Fundamentmauern *A* und *B* (vgl. Fig. 2). Der Pendelpfeiler (*P*) wurde zwischen diesen auf dem Zementfußboden aufgegypst, auf ihm das v. Sterneck sche Stativ mit Pendel aufgestellt, und ungefähr parallel zu einer der Seiten seiner Kopfplatte zwischen die Fundamentmauern werden in derselben zwei eiserne Träger (*T*) einzementiert (vgl. Fig. 1 und 2); um den Durchgang nicht dauernd zu stören, waren die Träger nicht direkt eingemauert, sondern auf eingemauerte eiserne Konsolen aufgeschraubt. Dadurch scheint mir eine Beeinflussung des auf ihnen aufgestellten Interferenzapparates durch die Schwingungen des Pendels vollkommen ausgeschlossen. Auch hier zeigten sich der Größenordnung nach die gleichen Verschiebungen wie bei den früheren Versuchen, nämlich eine im Takte des schwingenden Pendels hervorgerufene Schwingung des Stativkopfes von 0,4 bis 0,6 Streifenbreiten, also

von ca. 150 $\mu\mu$, bei einer Amplitude des Pendels von ca 12′.

Mit dieser Aufstellung wurden nun die definitiven Versuche angestellt.

An dem Pendelstativkopf war außerdem noch ein Fadenpendel (F) befestigt, das die in meiner Mitteilung (Veröff. d. Kgl. Württ. Komm. f. d. internat. Erdmessung. Relative Schweremessungen I, S. 361 ff.) beschriebene Form hatte, d. h. an einem dünnen Kokonfaden hängt ein Spiegel, der zugleich den Pendelkörper vertritt (Gewicht 3,1 g), dessen reflektierende Fläche horizontal (nach unten) gerichtet ist; vermittelst eines unter ihm befindlichen total reflektierenden Prismas können seine Schwingungen mit Fernrohr und Skala bestimmt werden; da die Ablesung auf ca. $^1/_{10}$ mm genau erfolgen kann, so ist sein Ausschlag bei dem eingehaltenen Skalenabstand von über 3 m auf ca. 3″ genau zu bestimmen. Die Länge des Fadenpendels konnte, wie l. c. S. 363 beschrieben, verändert und vermittelst des Koinzidenzverfahrens seine Schwingungsdauer mit wünschenswertester Genauigkeit mit der des Hauptpendels in Übereinstimmung gebracht werden. Die Theorie des Fadenpendels ist schon von mehreren Forschern ausführlich gegeben worden.[1])

---

1) Vgl. C. v. Orff, Bestimmung der Länge des einfachen Sekundenpendels usw. München 1883. Abh. d. K. bayer. Akad. d. Wiss. II. Kl. XIV. Bd. III. Abt. — Bestimmung der Polhöhe und Intensität der Schwerkraft auf 22 Stationen von der Ostsee bis zur Schneekoppe. Berlin 1896. S. 249. Beobacht. mit dem Fadenpendel von Dr. Kühnen. — Bestimmung der Polhöhe u. Intensität der Schwerkraft in der Nähe des Berliner Meridians von Arkona bis Elsterwerda. Berlin 1902. S. 83. E. Borraß, Das Mitschwingen des Pendellagers usw. (Beides in: Veröff. d. Kgl. preuß. geod. Instituts).

Über das sogenannte „Wippverfahren“ zur Bestimmung des Mitschwingens vgl. Schumann, Astron. Nachrichten Nr. 3353; ferner in den vorgenannten Veröff. d. Kgl. preuß. geod. Instituts. Berlin 1896. S. 169 Haasemann. S. 259 E. Borraß. — Berlin 1902. S. 95 ff. E. Borraß.

Über andere Methoden zur Messung der Stabilität der Unterlage vgl. R. Schumann, Ztschr. f. Instr. 1897. Astron. Nachrichten Bd. 140 S. 257. Haid, Astron. Nachr. Bd. 146 S. 331 ff. Haid, Best. d. Intens.

Von den verschiedenen aufgestellten Formeln habe ich für diese Messungen die von Herrn E. Borraß (in: Best. d. Polhöhe und der Intensität der Schwerkraft in der Nähe des Berliner Meridians. Berlin 1902. S. 87) gegebene Formel benutzt:

$$\sigma = \frac{\alpha'}{\alpha}\sqrt{\frac{(s'-s)^2 + \left\{\frac{ss'}{\pi}(a'-a)\right\}^2}{1 + e^{-2(a'-a)t} - 2e^{-(a'-a)t}\cdot\cos\frac{\pi(s'-s)}{ss'}t}},$$

worin α den Ausschlag, s die Schwingungsdauer, a das Dämpfungsverhältnis des Hauptpendels, α', s' und a' dieselben Größen für das Fadenpendel bezeichnen. Es wollte mir jedoch nicht gelingen, vermittelst dieser Formel einwurfsfreie Bestimmungen der Mitschwingungskorrektion zu ermitteln, da offenbar die in der Formel gegebenen Bestimmungsstücke sich für mein Fadenpendel nicht mit der nötigen Genauigkeit ermitteln ließen. Ich suchte deshalb die Mitschwingungskorrektion und ihre Beziehung zur direkt gemessenen Schwingung des Pendellagers sowie zum Ausschlag des Fadenpendels empirisch zu bestimmen, indem ich das Hauptpendel zuerst auf dem von mir benutzten Eckkonsol (vgl. Relat. Schweremessungen in Württemberg I. S. 358 ff.), auf dem das Mitschwingen des Pendellagers von von mir als verschwindend klein angenommen ist, schwingen ließ und durch eine längere Reihe von Messungen seine Schwingungsdauer gegen ein zweites Pendel, das geradeso aufgehängt war, durch synchrone Beobachtung bestimmte; darauf wurde die Schwingungsdauer des ersten Pendels, das jetzt in anderer Weise aufgehängt war — also z. B. auf dem v. Sterneckschen Stativ — wiederum durch eine Reihe synchroner Beobachtungen mit der des zweiten Pendels, das auf dem fest angenommenen Eckkonsol verblieb, ermittelt; der

---

d. Schwerkraft in Karlsruhe, Straßb. usw. Berlin 1904. — Nagaoka, Shinjō, Ōtani, Abs. Messung d. Schwerkr., Journal. Tokyo Vol. XVI.

Ferner Theoret. Erörterungen in: Helmert, Beitr. z. Theorie des Reversionspendels 1898. Wegen der Zerstreutheit des Materials macht diese Aufzählung keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Unterschied der beobachteten Differenzen der Schwingungsdauern gibt dann offenbar die Korrektion wegen Mitschwingens für die benutzte Pendelaufhängung, vorausgesetzt daß die Mitschwingungskorrektion für das Eckkonsol verschwindend klein ist; ist dies nicht der Fall und ist dieselbe ermittelt, so ist offenbar jener oben angeführte Wert um den Betrag dieser Korrektion zu vermehren.

Es war nun zunächst festzustellen, ob eine wenn auch nur angenäherte Proportionalität zwischen den beobachteten Verschiebungen des Pendellagers und der Amplitude des Hauptpendels bestünde. Es wurde zu dem Zweck das Pendel auf dem v. Sterneckschen Stativ, das selbst auf dem transportablen dreiteiligen Sandsteinpfeiler aufgestellt war, aufgelegt. Es ergab sich, daß eine solche angenäherte Proportionalität vorhanden ist, wie folgende kleine Tabelle zeigt.

Amplitude des Hauptpendels in Minuten	Verschiebung des Pendellagers	
	beobachtet	berechnet
106,8′	737 $\mu\mu$	737 $\mu\mu$
34,0′	251 $\mu\mu$	235 $\mu\mu$
16,0′	109 $\mu\mu$	110 $\mu\mu$

Es wird mithin erlaubt sein, aus den bei größeren Amplituden beobachteten Verschiebungen der Interferenzfranzen extrapolierend die bei kleinerer Amplitude auftretende, aber etwa nicht mehr wahrnehmbare zu berechnen, um wenigstens über die ungefähre Größe der dabei zu vermutenden Instabilität des Lagers Anhaltspunkte zu gewinnen.

Von Interesse war es für mich zunächst zu untersuchen, wie weit das von mir benutzte Eckkonsol mit darauf verschraubtem Stativ den Ansprüchen an hinreichende Stabilität genügte. Wie ich anderenorts mehrfach bemerkt habe, war bei Benutzung unter gewöhnlichen Bedingungen (also bei Amplituden von 12′ bis 13′) am genau abgestimmten Fadenpendel keine Spur einer Bewegung wahrzunehmen; erst wenn die Amplitude auf den 4—5fachen Betrag gesteigert war, konnten

geringe Bewegungen von etwa 0,1 bis 0,2 mm Skalenteilen am Fadenpendel wahrgenommen werden. Jedenfalls waren die mit Spiegel und Skala beobachteten Ausschläge des Fadenpendels zu gering, um nach der Formel des Herrn Borraß berechnet zuverlässige Werte zu geben.[1])

Um jetzt die Stabilität des Eckkonsols nach der Interferenzmethode zu untersuchen, wurde ein Steinpfeiler vor dem über Eck eingemauerten eisernen Träger[2]), auf dem das eigentliche Pendelstativ aufgeschraubt ist, auf dem Zementfußboden des Pendelkellers mit Zement befestigt; auf dem Konsol wurde, wie gewöhnlich, das Pendelstativ[3]) durch Zug- und Druckschrauben befestigt und vorn mit der Glasplatte (G_1) versehen. Auf dem davor aufgestellten Pfeiler fand dann der Interferenzapparat Platz. Wurde nun das eingehängte Hauptpendel mit gewöhnlicher bei den Schweremessungen benutzter Amplitude von ungefähr 12′ in Schwingungen versetzt, so war überhaupt keine Verschiebung der Interferenzen zu bemerken — dies war auch nicht der Fall, wenn die Amplitude so weit (bis 35′) gesteigert wurde, daß die ganze Skala des Koinzidenzapparates ausgenutzt wurde. Um auch größere Amplituden zu benutzen und auch messen zu können, stellte ich in 5100 mm Entfernung eine Skala auf, vor dem Pendelspiegel eine Nernstlampe mit horizontal gestelltem Leuchtkörper und projizierte vermittelst einer passenden Linse durch Reflexion an dem Pendelspiegel das Bild des linearen Leuchtkörpers der Nernstlampe auf die Skala. Es wurde eine große Anzahl von Beobachtungen ausgeführt, und ich erhielt bei einer Amplitude der Pendelschwingungen im Mittel von 2° 16′ Verschiebungen der

---

1) Selbstverständlich sind zuverlässige derartige Beobachtungen in Stuttgart bei der ungünstigen Lage des phys. Instituts nur in den Nachtstunden möglich, und zwar nur in der Zeit von 0^h bis 3^h, wenn auf dem nicht weit entfernten Bahnhof der Betrieb eingeschränkt ist; jedoch ist auch dies nicht einmal regelmäßig in allen Nächten der Fall; sonst treten wegen der Bodenunruhe häufig sporadische Bewegungen der Fadenpendel auf.

2) l. c. S. 359. 3) l. c. S. 360.

Interferenzstreifen, die zwischen 0,1 und 0,2 Streifenbreiten geschätzt wurden, d. h. also Verschiebungen des Stativkopfes von 44 $\mu\mu$, also eine (einseitige) Amplitude von rund 20 $\mu\mu$, wie dies aus folgender Tabelle hervorgeht.

Amplitude des Pendels in Minuten	Verschiebung in Interferenz-Streifenbreiten	Verschiebung in $\mu\mu$
134′	0,1	29,5
140′	0,2	59,0
137′	0,2	59,0
134′	0,1	29,5
125′	0,1	29,5
	Alles neu eingestellt	
153′	0,2	59,0
143′	0,2	59,0
125′	0,1	29,5
Mittel 136′	0,15	44,2

Da nun eine Proportionalität zwischen der Amplitude des Pendels und der hierdurch verursachten Schwingung des Pendellagers zu bestehen scheint, so würde aus einer Verschiebung der Streifen um 0,15 ihrer Breite bei 136′ Amplitude des Pendels für die gewöhnlich angewandte eine Verschiebung der Streifen um $^1/_{10}$ davon, also um 0,015, zu erwarten sein, d. h. eine (einseitige) Verschiebung von rund 2 $\mu\mu$ des Pendellagers.

Es handelt sich nun darum, experimentell den Zusammenhang zwischen der Korrektion für das Mitschwingen und der durch Verschiebung der Interferenzstreifen bestimmten Schwingung des Pendelstativkopfes festzulegen.

Ich benutzte dazu die zwei Pendel VII und VIII, deren Schwingungsdauern auf dem Eckkonsol durch synchrone Beobachtungen verglichen waren. Pendel VII blieb nun ständig auf dem festen Eckkonsol, während Pendel VIII auf das v. Sternecksche Stativ gebracht war, das selbst in verschiedener Weise aufgestellt wurde. Es war nämlich entweder in

gewöhnlicher Weise auf dem dazu gehörigen dreiteiligen Sandsteinpfeiler aufgestellt — ob das eiserne Fußkreuz, auf dem das eigentliche Stativ in Vertiefungen stand, dabei festgegypst war oder nicht, machte wenig Unterschied —, oder es war das Fußkreuz unterlegt durch dicken Pappendeckel oder durch Gummiplatten. Durch die letztgenannten Vorkehrungen sollte absichtlich ein lebhafteres Mitschwingen des Stativs bewirkt werden. Selbstverständlich sind in diesen beiden letzten Fällen die Verhältnisse komplizierterer Natur.

Es wurde nun folgendes beobachtet:

A. Beide Pendel VII und VIII führten ihre Schwingungen auf den festen Eckkonsolen aus; die synchronen Beobachtungen ergaben folgende Schwingungsdauern:

Pendel VII	Pendel VIII
$t_7 = 0{,}508\,162\,2$ Sek.	$t_8 = 0{,}508\,120\,2$ Sek.
(Mittel aus vier Beob.-Reihen)	(Mittel aus vier Beob.-Reihen)

$$\text{Diff. } t_7 - t_8 = 420 \cdot 10^{-7} \text{ Sek.}$$

In der Tabelle S. 157 entspricht einer Amplitude von 136′ auf dem Eckkonsol eine Verschiebung (nach einer Seite) von 22 $\mu\mu$, daraus würde für 13,6′ ein Wert von 2,2 $\mu\mu$, d. h. also für die gewöhnliche Amplitude von 12′ ein solcher von rund 2 $\mu\mu$ folgen.

B. Pendel VII blieb auf dem Eckkonsol. Pendel VIII wurde auf das v. Sterneck sche Stativ gelegt, das auf dem schon erwähnten dreiteiligen Sandsteinpfeiler stand. Es wurden folgende Schwingungsdauern ermittelt:

Pendel VII	Pendel VIII
$t_7 = 0{,}508\,162\,5$ Sek.	$t_8 = 0{,}508\,133\,5$ Sek.
(Mittel aus vier Beob.-Reihen)	(Mittel aus vier Beob.-Reihen)

$$\text{Diff. } t_7 - t_8 = 290 \cdot 10^{-7} \text{ Sek.}$$

Die gleichzeitig am Interferenzapparat durch zahlreiche Ablesungen festgestellte Wanderung der Interferenzstreifen betrug zwischen 0,4 und 0,6 Streifenbreiten, also im Mittel 0,5 Streifenbreiten bei einer mittleren Amplitude von 16′ des Haupt-

pendels; das entspricht einer einseitigen Verlegung des Stativkopfes von rund 74 $\mu\mu$.

C. Pendel VII blieb wiederum auf dem Eckkonsol, Pendel VIII auf dem v. Sterneckschen Stativ, dessen Fußkreuz auf Gummiplatten von 6 mm Dicke ruhte.

Es wurden die Schwingungsdauern beobachtet:

Pendel VII	Pendel VIII
$t_7 = 0{,}508\,163\,0$ Sek.	$t_8 = 0{,}508\,262\,0$ Sek.
(Mittel aus vier Beob.-Reihen)	(Mittel aus vier Beob.-Reihen)

$$\text{Diff. } t_7 - t_8 = -\,990 \cdot 10^{-7} \text{ Sek.}$$

Die Messung am Interferenzapparat war leider in diesem Fall nicht mit der nötigen Präzision ausführbar, da, wie es schien, außer der im Halbsekundentakt vor sich gehenden langsamen Schwingung noch schnelle Vibrationen in der Mitte der Schwingungszeit auftraten, die ein Verwischen der Interferenzfranzen hervorriefen. Man nahm deutlich am Anfang und Ende der Verschiebung ein Wandern der Streifen um ca. $1^1/_2$ Streifenbreite wahr, dazwischen waren dann für einen Augenblick die Interferenzstreifen verschwunden. Aus der Geschwindigkeit, mit der die Verschiebung vor sich geht, würde ich vermuten, daß in dieser kritischen Zeit noch 1 bis 2 Streifen durch das Fadenkreuz gewandert sind. Ich würde mithin die Verschiebung im ganzen auf ungefähr 4—5 Interferenzstreifen schätzen. Da dies einer Verschiebung von ca. 1,5 μ entspricht, so muß es auch direkt durch ein Mikroskop beobachtet werden können. In der Tat ließ sich durch ein Mikroskop am Okularmikrometer ein taktmäßiges Hin- und Hergehen von ungefähr 0,5 Teilstrich feststellen. Da nun bei der angewandten Vergrößerung ein Teil des Okularmikrometers 3,4 μ entspricht, so würde die beobachtete Verschiebung (durch das Mikroskop gemessen) rund 1700 $\mu\mu$ betragen; dies würde, wie man sieht, einem Vorübergang von ca. 5 Interferenzstreifen entsprechen.

D. Pendel VII blieb, wie immer, auf dem Wandkonsol, Pendel VIII befand sich wieder auf dem v. Sterneckschen

Stativ, dessen Fußkreuz diesmal durch Pappscheiben von 2,5 mm Dicke unterlegt war. Leider sind die Journale dieser seinerzeit zusammen mit den Versuchen von A bis C ausgeführten Beobachtungen irgendwie verlegt oder verloren gegangen, so daß neue Beobachtungen mit in der Zwischenzeit veränderten Pendeln ausgeführt werden mußten. Es wurden wieder zunächst Pendel VII und VIII (die frisch vergoldet und deren Spiegel erneuert waren) auf den festen Eckkonsolen durch synchrone Beobachtungen miteinander verglichen. Es ergab sich

α) auf Eckkonsol:

Pendel VII	Pendel VIII
$t_7 = 0{,}508\,146\,6$ Sek.	$t_8 = 0{,}508\,113\,2$ Sek.
(Mittel aus 21 Beob.-Reihen)	(Mittel aus 21 Beob.-Reihen)[1]

$$\text{Diff. } t_7 - t_8 = 334 \cdot 10^{-7} \text{ Sek.}$$

β) Pendel VII auf Eckkonsol; Pendel VIII, wie erwähnt, auf v. Sterneckschem Stativ mit Papplatten unterlegt:

Pendel VII	Pendel VIII
$t_7 = 0{,}508\,145\,2$ Sek.	$t_8 = 0{,}508\,146\,9$ Sek.
(Mittel aus vier Beob.-Reihen)	(Mittel aus vier Beob.-Reihen)

$$\text{Diff. } t_7 - t_8 = -17 \cdot 10^{-7} \text{ Sek.}$$

Die gleichzeitig ausgeführten Versuche am Interferenzapparat ergaben Verschiebungen des Stativkopfes von 1,3 bis 1,4 Streifen, also im Mittel von 1,35 Streifenbreiten, d. h. also eine Verschiebung von 398 $\mu\mu$ bei ca. 16′ Amplitude des Hauptpendels. Da die Verschiebung nur einseitig berechnet wird, so würde für die wahre Amplitude des Stativkopfes die Hälfte jener Größe, also rund 200 $\mu\mu$, in Betracht kommen.

Folgende Zusammenstellung gibt den Zusammenhang zwischen der direkt beobachteten Korrektion, um welche die Schwingungsdauer zu verkleinern ist, zu den direkt gemessenen Amplituden des Stativkopfes:

1) Diese große Anzahl von Beobachtungsreihen diente einem anderen Zweck.

Mitschwingungs-korrektion	Amplitude d. Schwingungen des Stativkopfes		Bemerkungen über die Unterlage
	beobachtet	berechnet	
$130 \cdot 10^{-7}$ Sek.	74 $\mu\mu$	84 $\mu\mu$	v. Sterneck sches Stativ auf dreiteil. Pfeiler
$351 \cdot 10^{-7}$ Sek.	200 $\mu\mu$	225 $\mu\mu$	„ unterlegt mit Pappe
$1320 \cdot 10^{-7}$ Sek.	850 $\mu\mu$	850 $\mu\mu$	„ unterlegt mit Gummiplatte

Für die von mir bei allen Schweremessungen benutzte Aufstellung auf dem Eckkonsol würde sich hieraus eine Mitschwingungskorrektion (unter Annahme proportionaler Änderung) von rund $3 \cdot 10^{-7}$ Sek. ergeben, wenn die ebenfalls aus proportionalem Verhalten von Amplitude und Stativbewegung errechnete Verschiebung 2 $\mu\mu$ betragen würde. Da auf allen Beobachtungsstationen jedoch genau dieselben Verhältnisse obwalten, so fällt selbstverständlich bei den relativen Messungen (Vergleichungen der Schwerkraft auf verschiedenen Stationen) diese Korrektion heraus.

Wollte man direkt aus der beobachteten Amplitude des Lagers beispielsweise für die Schwingungen auf v. Sterneckschem Stativ (auf dreiteiligem Pfeiler), also von 74 $\mu\mu$, nach der Formel von Peirce die Korrektion für das Mitschwingen berechnen, so würde man Korrektionswerte erhalten, die bedeutend zu klein ausfallen würden.

Lissajous-Figuren und Resonanzwirkungen bei schwingenden Schraubenfedern; ihre Verwertung zur Bestimmung des Poissonschen Verhältnisses.

Von

A. Sommerfeld, Aachen.

(Mit 7 Figuren im Text und 1 Tafel.)

Die nachstehend zu beschreibenden Versuche sind im physikalischen Institut der Technischen Hochschule ausgeführt; die verwendeten Apparate wurden von dem Institutsmechaniker Hrn. Feldhausen in gewohnter Vortrefflichkeit hergestellt.

Meine ursprüngliche Absicht dabei war, zu einer einfachen und genauen Bestimmung der Poissonschen Verhältniszahl (Querkontraktion durch Längsdilatation eines elastischen Materials) zu gelangen und womöglich diese Bestimmung einem Hörerkreise unmittelbar sichtbar zu machen. Ich hatte schon früher bemerkt, daß diese Absicht in besonders geeigneter Weise durch Verwendung von zylindrischen Schraubenfedern zu erreichen ist. Eine früher hergestellte Feder von 2,5 mm starkem Stahldraht zeigte aber, in Schwingungen versetzt, so erhebliche Dämpfung, daß die erwarteten Erscheinungen nicht genügend hervortraten. Die jetzt verwendeten Federn aus Stahldraht oder aus Konstantandraht sind 0,7 mm stark; ihre Dämpfung erwies sich als so gering, daß die Amplitude nach 200 Schwingungen immer noch reichlich die Hälfte der ursprünglichen betrug. Die Federn wurden am oberen Ende in einem Stativ eingeklemmt und am unteren Ende mit einer regulierbaren Zusatzmasse versehen (vgl. Fig. 1).

1. Erster Weg, statische Beobachtung.

Es ist eine bekannte, wenn auch auf den ersten Blick überraschende Tatsache, daß eine Schraubenfeder hauptsächlich auf Torsion beansprucht wird, wenn sie durch eine in ihrer Längsachse wirkende Kraft auseinandergezogen oder zusammengedrückt wird, daß sie dagegen hauptsächlich auf Biegung beansprucht wird, wenn sie in einer Ebene senkrecht zur Längsachse durch ein Kräftepaar verdreht wird (vgl. Fig. 2a und b).

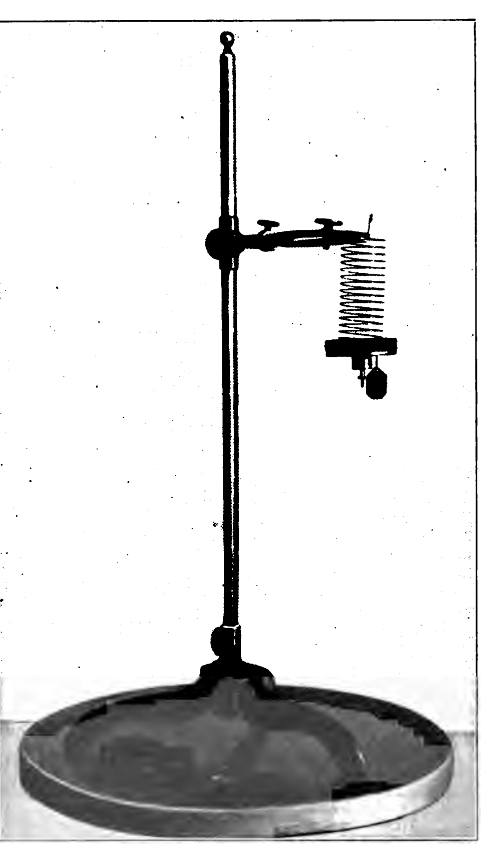


Fig. 1.

Im ersten Falle gibt nämlich die in der Längsachse angebrachte Kraft Q für jeden Querschnitt ein Moment, welches näherungsweise (bei hinreichend flacher Windung der Feder) um die Richtung der Drahtachse wirkt. Ein solches Moment beansprucht den Querschnitt auf Torsion und heißt Torsionsmoment. Im zweiten Falle denken wir uns das verdrehende Kräftepaar aus zwei Kräften $P/2$ gebildet, die am Federdrahte angreifen. Seine Ebene steht näherungsweise senkrecht auf jedem Querschnitt;

seine Pfeilrichtung, welche mit der Längsachse der Feder übereinstimmt, ist einem Durchmesser des betrachteten Querschnittes nahezu parallel. Ein solches Moment beansprucht den Querschnitt auf Biegung und heißt Biegungsmoment. Die neutrale Linie jedes Querschnittes ist der dem Momentenpfeil parallele vertikale Durchmesser des Drahtes.

Im Falle der Figur 2a gebe die Feder um y in vertikaler Richtung nach; im Falle der Figur 2b folge sie dem ver-

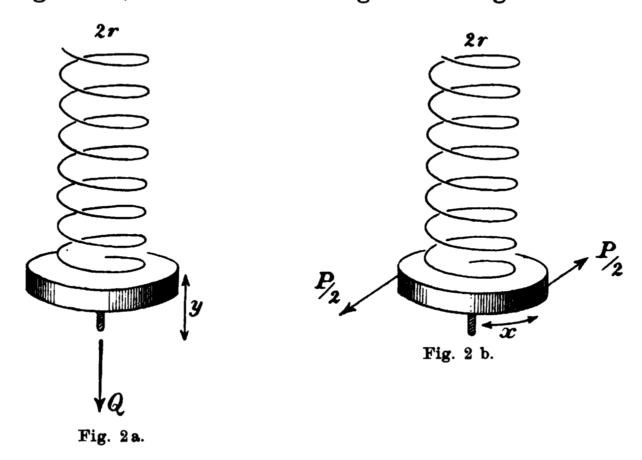


Fig. 2a. Fig. 2b.

drehenden Kräftepaar um den am Federumfang gemessenen Bogen x in horizontaler Richtung. Es gilt dann in erster Näherung[1][2])

$$Q = \frac{G J_p}{r^2 l} y, \quad P = \frac{E J}{r^2 l} x. \tag{1}$$

l ist die Länge des Federdrahtes, gemessen in der mittleren Schraubenlinie, r der Abstand dieser Linie von der Längsachse der Feder oder der Radius des Zylinders, auf dem die mittlere Schraubenlinie verläuft. J bedeutet das Trägheitsmoment des als kreisförmig vorausgesetzten Querschnittes um einen Durchmesser desselben, J_p das Trägheitsmoment des Querschnittes

1) 2) Vgl. hier und im folgenden die „Mathematischen Erläuterungen“ am Ende des Textes.

um die Drahtachse oder das sog. polare Trägheitsmoment. Bekanntlich ist

$$J_p = 2J.$$

Endlich bedeutet in der in der Technik üblichen Bezeichnung E den gewöhnlichen Elastizitätmodul, G den sog. Schubelastizitätsmodul oder Torsionsmodul. Nach der Elastizitätstheorie sind beide bekanntlich miteinander und mit dem Poissonschen Verhältnis μ verbunden durch die Gleichung

$$E = 2G(1 + \mu).$$

Das Produkt EJ, welches gelegentlich treffend als Biegungssteifigkeit bezeichnet wird, hängt hiernach mit dem Produkte GJ_p, welches entsprechend Torsions- oder Schubsteifigkeit zu nennen wäre, durch die Gleichung zusammen:

$$EJ = GJ_p(1 + \mu). \tag{2}$$

Das Auftreten des einen oder anderen Produktes in der Gl. (1) kennzeichnet die y- bzw. x-Deformation der Feder als Torsions- bzw. als Biegungswirkung.

Aus diesen Bemerkungen ergibt sich bereits ein erster Weg zur Messung der Poissonschen Zahl: Man bestimme zu gegebenem P und Q die zugehörigen Deformationen x und y. Dann erhält man nach den Gl. (1) und (2) $1 + \mu$ gleich Py/Qx. Abgesehen davon aber, daß dieser Weg vier unabhängige Messungen nötig macht und daß die kleinen Formänderungen y und x mit großer prozentischer Genauigkeit bestimmt werden müßten, würde eine derartige Beobachtung, wie alle statischen Messungen in der Elastizitätstheorie, durch Nachwirkungserscheinungen getrübt werden.

2. Zweiter Weg. Gesonderte Beobachtung der beiden Schwingungszeiten.

Viel geeigneter ist ein zweiter dynamischer Weg, bei dem die Längenmessungen durch Zeitmessungen ersetzt werden. Die Feder möge nicht durch die statischen äußeren

Kräfte P und Q, sondern durch die Trägheitskräfte ihrer Bewegung deformiert werden.

Es sei M die für die auf und ab gehende y-Bewegung in Betracht kommende Masse, also der Hauptsache nach die Masse der an der Feder unten angebrachten Platte und es sei θ das Trägheitsmoment der an der drehenden x-Bewegung teilnehmenden Massen. Wir ersetzen in bekannter Weise θ durch eine auf den Radius r reduzierte Masse M', so daß $\theta = M'r^2$. Den Massen M und M' ist ersichtlich auch ein Teil der Federmasse m hinzurechnen. In der Tat nimmt diese sowohl an den y- wie an den x-Deformationen teil, jedoch in einem vom freien Ende nach der Einspannungsstelle hin abnehmenden Maße. Man überzeugt sich leicht[4]), daß dieser Bruchteil der Federmasse in beiden Fällen $m/3$ beträgt.

Nach dem d'Alembertschen Prinzip sind Trägheitskräfte ebenso zu behandeln wie äußere Kräfte. Wir haben also an Stelle von Q die Trägheitskraft der y-Bewegung $-Md^2y/dt^2$ zu setzen. In gleicher Weise tritt an Stelle von P einfach $-M'd^2x/dt^2$. Da nämlich $(1/r)d^2x/dt^2$ die Winkelbeschleunigung der x-Bewegung ist, wird das Moment der zugehörigen Trägheitskräfte um die Längsachse

$$-\theta \frac{1}{r} \frac{d^2x}{dt^2} = -M'r \frac{d^2x}{dt^2},$$

woraus die auf den Radius r reduzierte Umfangskraft durch Division mit r entsteht.

Aus den Gl. (1) ergeben sich so die folgenden Schwingungsgleichungen:

$$M\frac{d^2y}{dt^2} + \frac{GJ_p}{r^2l}\, y = 0, \quad M'\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{EJ}{r^2l}\, x = 0. \tag{3}$$

Schreiben wir dieselben in der Form

$$\frac{d^2x}{dt^2} + n_1^2 x = 0, \quad \frac{d^2y}{dt^2} + n_2^2 y = 0,$$

so bedeuten n_1 und n_2 die betreffenden Schwingungszahlen in 2π Sekunden:

$$n_1^2 = \frac{1}{M'}\frac{EJ}{r^2l}, \quad n_2^2 = \frac{1}{M}\frac{GJ_p}{r^2l} \tag{4}$$

und es ist nach (2)

$$\frac{n_1^2}{n_2^2} = \frac{M}{M'}(1 + \mu). \tag{5}$$

Auf diesem zweiten Wege gewinnt man also $1 + \mu$ in folgender Weise: Man beobachte einmal eine x-Schwingung der Feder, das andere Mal eine y-Schwingung. Die zugehörigen Schwingungszahlen n_1 und n_2 lassen sich sehr genau abzählen, wenn man die Beobachtungszeit nicht zu kurz nimmt. Ferner bestimme man unter Berücksichtigung der Eigenmasse m der Feder durch Wägung die Masse M und etwa durch anschließende Rechnung die reduzierte Masse M'. Man findet dann $1 + \mu$ gleich dem Verhältnis $M' n_1^2 / M n_2^2$.

Dieser Weg ist von Hrn. Wilberforth*) tatsächlich mit Erfolg eingeschlagen und wird, wie ich höre, im Praktikum des Cavendish-Laboratoriums in Cambridge öfters benutzt.

3. Dritter Weg. Gemeinsame Beobachtung der beiden Schwingungsformen. Lissajous-Figuren.

Wir können aber die Beobachtungsmethode noch wesentlich einfacher und genauer gestalten, wenn wir die beiden Schwingungen nicht gesondert, sondern gemeinsam anregen. Waren sie ursprünglich phasengleich, so müssen sie wegen der Verschiedenheit der Schwingungszahlen n_1 und n_2 alsbald phasenungleich werden; war also ursprünglich eine geradlinige Schwingung angeregt, so muß dieselbe in eine wechselnde elliptische Form übergehen. Es entsteht dabei das charakteristische Bild einer Lissajousschen Figur, wobei jeder Punkt der Feder oder der mit ihr verbundenen Platte eine je auf einem Zylinder gelegene Lissajous-Figur beschreibt.

Um die Figur sichtbar zu machen, ist an der Platte ein dünnes vertikales Kupferblech (vgl. Fig. 1) mit einem feinen Löchelchen angebracht. Das Blech muß natürlich einen gewissen Abstand von der Federachse haben, damit sein Löchelchen

*) Philosophical Magazine 38 (1894) S. 386.

nicht nur die y-, sondern auch die x-Schwingungen mitmacht. Durch das Löchelchen gehen die Strahlen eines Projektionsapparates. Die Bahn des bewegten Löchelchens wird durch eine Linse in vergrößertem Maßstabe auf einen Wandschirm geworfen.

Fig. 3 stellt das theoretische Bild einer Lissajous-Kurve dar, bei welcher sich die Dauer der Horizontalschwingung zu der der Vertikalschwingung wie 20:19, also die zugehörigen Schwingungszahlen $n_1 : n_2$ wie 19:20 verhalten. Wenn wie in unserem Falle die Schwingungen nicht merklich gedämpft sind, ist die ganze Figur in ein Rechteck eingeschlossen, dessen Seiten die doppelten Größen der ursprünglich angeregten Amplituden haben. Diese Seiten werden von der Lissajous-

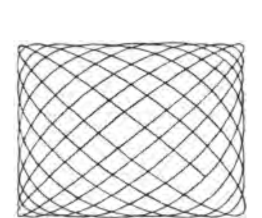


Fig. 3.

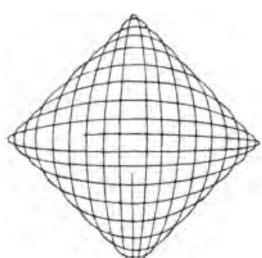


Fig. 4.

Kurve der Reihe nach berührt, wobei jeder folgende Berührungspunkt dem vorangehenden auf den vertikalen Seiten vorauseilt, auf den horizontalen hinter ihm zurückbleibt. Da nach Ablauf von 20 Vertikal- oder 19 Horizontalschwingungen die ursprüngliche Phasengleichheit wiederhergestellt ist, so kehrt die Kurve nach eben dieser Anzahl von Schwingungen wieder zu ihrem Anfangsverlauf zurück. Die Anzahl der dazwischen durchlaufenen Schwingungen (in unserem Falle 19 bis 20, je nachdem wir unser Augenmerk auf den Horizontal- oder Vertikalausschlag richten) ist somit charakteristisch für den verhältnismäßigen Unterschied der Schwingungszahlen.

Wir bezeichnen jene Anzahl mit N und haben, je nachdem wir sie in Einheiten der Horizontal- oder Vertikalschwingung messen:

$$N = \frac{n_1}{n_2 - n_1} \text{ bzw. } N = \frac{n_2}{n_2 - n_1}.$$

Indem wir unter der Annahme wenig verschiedener n_1 und n_2 im Zähler eine mittlere Schwingungszahl $(n_1 + n_2)/2$ einführen, können wir auch sagen

$$N = \frac{1}{2} \cdot \frac{n_1 + n_2}{n_2 - n_1},$$

oder etwas bequemer mit demselben Recht

$$N = \frac{n_1^2 + n_2^2}{n_2^2 - n_1^2}, \quad \frac{n_2^2}{n_1^2} = \frac{N+1}{N-1}. \tag{6}$$

Nehmen wir die Gl. (5) hinzu, so ergibt sich ein dritter Weg zur Bestimmung der Poissonschen Zahl μ. Wir haben nämlich nach (5) und (6)

$$1 + \mu = \frac{M'}{M} \cdot \frac{N-1}{N+1}. \tag{7}$$

Es ist also nur nötig, die Anzahl der Übergänge in der Lissajous-Figur abzuzählen, was in der Projektion äußerst bequem ist, und das Massenverhältnis M'/M zu ermitteln. Auf diesem Wege wird die Gestalt der Lissajous-Figur unmittelbar charakteristisch für die Größe von μ.

4. Abstimmung der beiden Schwingungen auf einander. Ihre gegenseitige Koppelung.

Es lag nun nahe, die Bestimmung von N und mittelbar diejenige von μ dadurch zu verfeinern, daß man N möglichst groß machte, also n_1 und n_2 einander möglichst nahe brachte. Dies läßt sich ersichtlich durch Anbringung geeigneter Zusatzmassen in gewissem Umfange erreichen. In die Mitte der Platte ist nach unten herausragend ein Schräubchen eingelassen. Auf dieses können zentrisch durchbohrte Gewichte aufgebracht werden; dieselben werden durch eine kleine Mutter von unten her festgedrückt (vgl. Fig. 1). Es sind Gewichte von 10; 5; 2; 2; 1; 0,5; 0,2; 0,2; 0,1; 0,05 g vorgesehen. Durch diese kann die Masse M vergrößert und daher die Vertikal-

schwingung verlangsamt werden. Gleichzeitig wird allerdings auch die reduzierte Masse M' vergrößert und die Horizontalschwingung verlangsamt, aber in viel geringerem Grade, weil die in der Nähe der Achse befindlichen Zusatzmassen wenig zum Trägheitsmomente beitragen. Wir können also durch solche Zusatzmassen in der Tat die Schwingungszahl n_2, wenn sie ohne dieselben größer als n_1 war, der letzteren Zahl nähern und damit N vergrößern. Für die Abmessungen der mit der Feder dauernd verbundenen Platte ergibt sich hieraus noch, daß ihr Trägheitsmoment nicht zu klein sein darf. Soll nämlich ohne Zusatzmassen $n_2 > n_1$ sein, so muß nach Gl. (5) $M' > M(1 + \mu)$ sein. Für eine geometrisch regelmäßige Platte ist $M' = M$, wenn der Radius des Umfanges der Platte gleich dem $\sqrt{2}$-fachen desjenigen Radius r ist, auf welchen M' reduziert wird; für unsere Zwecke mußte also der Umfangsradius größer als $\sqrt{2}\, r$ gewählt werden. Aus diesem Grunde sieht man in Fig. 1 die Platte ein Beträchtliches über die Federwindungen überstehen. Es ist bei der dort dargestellten Feder $r = 12$ mm und der Umfangsradius $= 19$ mm.

Indessen zeigten sich bei der Durchführung dieses Gedankens ganz neue und unerwartete Erscheinungen. Je mehr wir durch Anbringung von Zusatzmassen die Zahlen n_1 und n_2 einander nähern, um so mehr stimmen wir die beiden Schwingungen aufeinander ab. Der eine Schwingungstyp wird dann äußerst empfindlich gegen die Einwirkungen, die von der Anregung des anderen Schwingungstyps ausgehen. Daß solche Einwirkungen vorhanden, daß also die beiden Freiheitsgrade miteinander gekoppelt sind, erkennt man leicht folgendermaßen.

Greift an der Feder eine axiale Kraft Q an (vgl. Fig. 2a), so wird sich die Feder nicht lediglich in axialer Richtung verlängern, sondern sie wird gleichzeitig in peripherer Richtung etwas zurückweichen. Wird die Feder durch die Umfangskraft P beansprucht (vgl. Fig. 2b), so wird sie nicht rein in peripherer Richtung folgen, sondern sie wird sich zugleich in axialer Richtung etwas verkürzen oder verlängern, je nach-

dem die Richtung von P der Fortschreitung der Federwindungen entspricht oder ihr widerspricht. Die Größe dieser Zurückweichung usw. hängt ersichtlich von der Steigung der Schraubenwindungen ab, also von dem Winkel α, unter dem die mittlere Schraubenlinie gegen die Horizontale geneigt ist. In der Grenze für $\alpha = 0$ verschwinden die soeben genannten sekundären Wirkungen; sie wachsen mit zunehmender Neigung α. Unsere bisherigen Formeln gelten daher nur für den Grenzfall $\alpha = 0$ einer unendlich flach gewickelten Feder, wo $\sin \alpha = 0$, $\cos \alpha = 1$ gesetzt werden kann. Sie sind unzulänglich, wenn die beiden Freiheitsgrade der Feder durch besondere Wahl der Umstände besonders empfindlich gegeneinander gemacht sind.

Man erkennt dies auch aus der folgenden Überlegung. Das in Abschn. 1 genannte Moment der Kraft Q (vgl. Fig. 2a) steht unter Berücksichtigung des Steigungswinkels α nicht genau senkrecht auf dem einzelnen Federquerschnitte, sondern bildet mit seiner Normalen den Winkel α. Dasselbe liefert daher außer einem Torsionsmomente $Qr \cos \alpha$ auch ein Biegungsmoment vom Betrage $Qr \sin \alpha$. Ebenso steht die Ebene des Kräftepaares Pr (vgl. Fig. 2b) nicht genau senkrecht auf dem einzelnen Federquerschnitt und liefert daher außer einem Biegungsmomente $Pr \cos \alpha$ auch ein Torsionsmoment vom Betrage $-Pr \sin \alpha$.

Hiernach sind unsere Gl. (1) zu korrigieren. Sie lauten bei beliebigem Steigungswinkel α unter Voraussetzung hinreichend kleiner Deformationen x und y[5]) [6]):

$$(8)\quad \begin{cases} Q = \frac{1}{r^2 l}(GJ_p \cos^2 \alpha + EJ \sin^2 \alpha) y + \frac{1}{r^2 l}(GJ_p - EJ) \sin \alpha \cos \alpha\, x, \\ P = \frac{1}{r^2 l}(EJ \cos^2 \alpha + GJ_p \sin^2 \alpha) x + \frac{1}{r^2 l}(GJ_p - EJ) \sin \alpha \cos \alpha\, y. \end{cases}$$

Mit $\alpha = 0$ entstehen hieraus, wie es sein muß, unsere Formeln (1), d. h. reine Torsion bei Q, reine Biegung bei P. Mit $\alpha = \pi/2$ ergibt sich umgekehrt reine Torsion bei P, reine Biegung bei Q.

Bei Benutzung von Gl. (2) schreiben sich die Gl. (8) etwas bequemer folgendermaßen:

$$
(9) \quad \begin{cases} Q = \frac{G J_p}{r^2 l} \{ (1 + \mu \sin^2 \alpha) y - \mu \sin \alpha \cos \alpha x \}, \\ P = \frac{G J_p}{r^2 l} \{ (1 + \mu \cos^2 \alpha) x - \mu \sin \alpha \cos \alpha y \}. \end{cases}
$$

Wir gehen wieder von der statischen Beanspruchung durch die Kräfte Q und P zu der dynamischen durch die Trägheitskräfte

$$
Q = - M \frac{d^2 y}{dt^2}, \; P = - M' \frac{d^2 x}{dt^2}
$$

über. Die entstehenden Gleichungen schreiben wir

$$
(10) \quad \frac{d^2 x}{dt^2} + a^2 (x - h y) = 0, \quad \frac{d^2 y}{dt^2} + b^2 (y - k x) = 0
$$

mit den Abkürzungen:

$$
(11) \quad \begin{cases} a^2 = \frac{1}{M'} \frac{G J_p}{r^2 l} (1 + \mu \cos^2 \alpha), \quad b^2 = \frac{1}{M} \frac{G J_p}{r^2 l} (1 + \mu \sin^2 \alpha), \\ h = \frac{\mu \sin \alpha \cos \alpha}{1 + \mu \cos^2 \alpha}, \quad k = \frac{\mu \sin \alpha \cos \alpha}{1 + \mu \sin^2 \alpha}. \end{cases}
$$

Die Größen h und k sind nach M. Wien*) als Koppelungskoeffizienten zu bezeichnen. Es sind dieses reine Zahlen, von deren Größe es abhängt, ob wir die Koppelung als „lose" oder „enge" bezeichnen. Die Koppelung ist um so loser, je kleiner h und k, d. h. je kleiner α ist. Die beiden Schwingungstypen unserer Feder sind also sozusagen durch die Endlichkeit des Steigungswinkels α miteinander verkoppelt. Daß auch der Wert von μ auf das Maß der Koppelung Einfluß nimmt, läßt erwarten, daß die Rückwirkungserscheinungen der beiden Schwingungen zu einer besonders geeigneten und scharfen Bestimmung von μ führen werden.

Mit $\alpha = 0$, wo $a^2 = n_1^2$, $b^2 = n_2^2$, $h = k = 0$, fallen wir natürlich auf unsere früheren Gl. (3) zurück.

---

*) Ann. d. Phys. et Chem. 1897, S. 151, vgl. insbes. S. 154.

5. Rückwirkung der beiden Schwingungen aufeinander. Die Bedingung der vollkommenen Resonanz.

Das durch die Gl. (10) definierte mechanische System von zwei Freiheitsgraden ist zweier permanenter harmonischer Schwingungen fähig. Macht man den üblichen Ansatz

$$x = A e^{int}, \quad y = B e^{int},$$

so ergibt sich aus Gl. (10) die Doppelgleichung:

$$\frac{A}{B} = \frac{h a^2}{a^2 - n^2} = \frac{b^2 - n^2}{k b^2}. \tag{12}$$

Diese liefert zwei mögliche Werte für das Quadrat der Schwingungszahl n, nämlich:

$$\left.\begin{array}{l} n_1^2 \\ n_2^2 \end{array}\right\} = \frac{a^2 + b^2}{2} \pm \sqrt{\frac{(a^2 - b^2)^2}{4} + h k a^2 b^2} \tag{13}$$

und je ein entsprechendes Amplitudenverhältnis A/B. Um eine der permanenten Schwingungsformen (im allgemeinen elliptische Schwingungen) zu erhalten, hat man also sowohl die Horizontal- wie die Vertikalschwingung nach einem bestimmten Verhältnis anzuregen. Dabei kann man bemerken, daß mit $h = k = 0$ (Vernachlässigung der Koppelung) diese permanenten Schwingungen in die reine Vertikal- oder Horizontalschwingung übergehen.

Bei jeder anderen Anregung dagegen muß die Schwingungsform wechseln. Die allgemeine Bewegung des Systems (das allgemeine Integral der Gln. (10)) setzt sich nämlich aus den Schwingungen von den Zahlen n_1 und n_2 zusammen. Regt man insbesondere eine reine Vertikalschwingung an, entsprechend den Anfangsbedingungen:

$$x = \frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} = 0,$$

so wird die Bewegung dargestellt durch:

$$x = A(\cos n_1 t - \cos n_2 t), \quad y = B_1 \cos n_1 t + B_2 \cos n_2 t \tag{14}$$

mit den Konstanten:

$$(15)\quad \begin{cases} A:B_1:B_2 = ha^2:(a^2-n_1^2):-(a^2-n_2^2) \\ \qquad = \frac{1}{kb^2}:\frac{1}{b^2-n_1^2}:-\frac{1}{b^2-n_2^2}. \end{cases}$$

Die aus dieser Darstellung folgenden Erscheinungen sind wohlbekannt. Ein klassisches Beispiel dafür liefern die sympathischen Pendel: zwei aufeinander abgestimmte Pendel sind an demselben nachgiebigen Draht oder Stativ aufgehängt und dadurch mehr oder minder lose gekoppelt. Stößt man das eine Pendel an, so überträgt es vermöge der Koppelung Wirkungen auf das andere Pendel, welche dieses in zunehmende Schwingung versetzen. Gleichzeitig muß der Schwingungsausschlag des ersten Pendels abnehmen. Ist die Abstimmung eine vollkommene, so geht die ganze Energie von dem ersten auf das zweite Pendel über und das erste kommt vorübergehend zur Ruhe. Von da ab wirkt das zweite Pendel als das anregende, versetzt das erste in zunehmende Bewegung, geht selbst in seiner Bewegungsenergie bis auf 0 zurück usf. Die Dauer des Energieüberganges von 1 über 2 nach 1 hängt außer von dem Grade der Koppelung ab von der Vollkommenheit der Abstimmung, sie ist um so größer, je loser die Koppelung und je besser die Abstimmung.

In unserem Falle werden die Freiheitsgrade der beiden Pendel vertreten durch die beiden Möglichkeiten der Vertikal- und Horizontalschwingung. Regt man die Vertikalschwingung allein an, so stellt sich alsbald auch ein Betrag an Horizontalschwingung ein. Wir sprechen von vollkommener Resonanz, wenn die Energie der Vertikalschwingung vollständig in die der Horizontalschwingung und umgekehrt transformiert wird, wenn also bald die Vertikalschwingung, bald die Horizontalschwingung vollständig aussetzt. Für sich betrachtet intermittiert jede der beiden Schwingungskomponenten und bietet das charakteristische Bild der Schwebungsfiguren dar. Diese Auffassung des Vorganges als Schwebungs- oder Interferenz-Erscheinung wird durch die Darstellung d. Gl. (14) nahe gelegt. Wenn n_1 und n_2 wenig verschieden sind, so heben sich z. B. für die x-Schwingung die beiden Kosinusfunktionen

bei kleinem t gegenseitig merklich auf. Im Verlaufe der Zeit eilt aber die schnellere Schwingung (z. B. diejenige von der Schwingungszahl n_1) der langsameren voran. Ist der Phasenunterschied zwischen $n_1 t$ und $n_2 t$ gleich π geworden, so addieren sich die beiden Kosinusglieder, ist er gleich 2π, so heben sie sich wieder auf usf. Als **Schwebungsdauer** bezeichnen wir die Zeit

$$\frac{2\pi}{n_1 - n_2},$$

in der jede der beiden Schwingungen von einem Maximum des Ausschlags bis zum nächsten Maximum oder von einem Minimum bis zum nächsten Minimum gelangt. Indem wir die Schwebungsdauer in der Zeiteinheit der einen oder anderen permanenten Schwingung messen, erhalten wir die **Übergangszahl N der Energie**. Um keine der beiden Zahlen n_1 und n_2 zu bevorzugen, werden wir dabei von einer mittleren permanenten Schwingungszahl $(n_1 + n_2)/2$ oder von einer mittleren permanenten Schwingungsdauer

$$\frac{2 \cdot 2\pi}{n_1 + n_2}$$

sprechen. Unsere Definition der Übergangszahl lautet daher zunächst:

$$N = \frac{\text{Schwebungsdauer}}{\text{Schwingungsdauer}} = \frac{n_1 + n_2}{2(n_1 - n_2)}.$$

Da indessen eine deutliche Schwebung nur zustande kommt, wenn n_1 und n_2 wenig voneinander verschieden sind, so können wir hierfür auch mit genügender Genauigkeit und unter Berücksichtigung von Gl. (13) schreiben:

$$(16) \qquad N = \frac{n_1^2 + n_2^2}{n_1^2 - n_2^2} = \frac{a^2 + b^2}{\sqrt{(a^2 - b^2)^2 + 4hka^2b^2}}.$$

Vollständige Resonanz, d. h. vollständige Transformation der Energie aus der einen in die andere Schwingungsform liegt vor, wenn die ursprünglich angeregte Vertikalschwingung nach Verlauf der halben Schwebungsdauer vollständig erlischt. Während die maximale Amplitude dieser Schwingung nach Gl. (14) $B_1 + B_2$ beträgt, wird ihre minimale Amplitude

$B_1 - B_2$. Die Resonanzbedingung lautet also einfach $B_1 = B_2$ oder wegen Gl. (15):

$$n_1^2 - a^2 = a^2 - n_2^2 \quad \text{und zugleich} \quad b^2 - n_2^2 = n_1^2 - b^2,$$

also

$$n_1^2 + n_2^2 = 2a^2 = 2b^2, \text{ d. h. } a^2 = b^2.$$

Nach der Bedeutung von a^2 und b^2, Gl. (11), bedingt dieses eine ganz bestimmte Wahl des Massenverhältnisses M/M', nämlich

$$\frac{M'}{M} = \frac{1 + \mu \cos^2 \alpha}{1 + \mu \sin^2 \alpha} \tag{17}$$

Wir zeigen leicht, daß wir auf dieselbe Bedingung geführt werden, wenn wir die Übergangszahl N zu einem Maximum machen wollen. Schreiben wir zu dem Zwecke vorübergehend $u = b^2/a^2$, so ist nach Gl. (16):

$$N = \frac{1 + u}{\sqrt{(1 - u)^2 + 4hku}}, \quad \frac{dN}{du} = \frac{2(1 - 2hk)(1 - u)}{(\sqrt{(1 - u)^2 + 4hku})^3}. \tag{18}$$

Somit verschwindet dN/du für den Wert $u = 1$, d. i. $a^2 = b^2$.

Der Maximalwert der Übergangszahl lautet hiernach

$$N_{\max} = \frac{1}{\sqrt{hk}} = \frac{\sqrt{(1 + \mu \sin^2 \alpha)(1 + \mu \cos^2 \alpha)}}{\mu \sin \alpha \cos \alpha}. \tag{19}$$

Er hängt bezeichnenderweise von dem geometrischen Mittel der Koppelungskoeffizienten ab, ist also um so größer, je loser die beiden Freiheitsgrade gekoppelt sind.

Eine kleine Ungenauigkeit liegt bei dieser Berechnung darin, daß auch der Winkel α von der Belastung M etwas abhängt, indem sich die Feder auszieht, daß man also bei der Differentiation von Gl. (18) auch den Koeffizienten hk als veränderlich mit u behandeln sollte. Doch überzeugt man sich leicht, daß diese Ungenauigkeit praktisch ohne Einfluß ist.

6. Die Gestalt der Resonanzkurven und ihr Zusammenhang mit den Lissajous-Kurven. Vierte Methode zur Bestimmung von μ.

Die theoretische Kurve (Fig. 4 auf S. 168) ist unter der Annahme $\mu = 1/4$, $\sin \alpha = 1/5$, $h = 0{,}0395$, $k = 0{,}0485$ gezeichnet.

Dabei ist nach unserer Resonanzbedingung $M'/M = 1{,}23$, $a^2 = b^2$, $n_1^2 = a^2(1 + 0{,}044)$ $n_2^2 = a^2(1 - 0{,}044)$, $N_{max} = 22{,}8$,

$$A : B_1 : B_2 = 0{,}90 : -1 : -1$$

gewählt. Die Kurve beginnt mit einem vertikalen Aste und geht nach etwa 11 Umläufen in einen merklich horizontalen Ast über. Die dazwischen liegenden Umläufe können als mehr oder minder abgeplattete ungeschlossene Ellipsen beschrieben werden. Alle diese Umläufe sind einem Rhombus eingeschrieben, dessen vertikale Diagonale mit $-(B_1 + B_2) = 2$ und dessen horizontale mit $2A = 1{,}8$ proportional ist. Die Horizontalschwingung geht dann in abermals etwa 11 Umläufen in die Vertikalschwingung über, usf.

Wir nennen eine derartige Figur eine Resonanzkurve. Figuren desselben Typus mit sehr viel mannigfaltigeren Umläufen haben wir auf photographischem Wege durch die Feder selbst aufzeichnen lassen (vgl. die Tafel).

Zwischen unseren Resonanzkurven einerseits und unseren Lissajous-Kurven andererseits besteht ein innerer Zusammenhang. Die Übergangszahl N ist nämlich für beide durch die gleiche Formel bestimmt. Wir setzen, um dieses einzusehen, nicht vollkommene Resonanz voraus, in welchem Falle die Lissajous-Figuren durch den Resonanzeffekt kompliziert werden, sondern begeben uns in hinreichenden Abstand von der vollkommenen Resonanz. Das Massenverhältnis M/M' sei also so gewählt, daß die in Gl. (18) vorkommende Hilfsgröße u merklich von 1 verschieden sei oder, genauer gesagt, daß $(1 - u)^2$ groß gegenüber der kleinen Größe $4hk$ sei. Dann können wir Gl. (18) vereinfachen zu

$$N = \frac{1 + u}{1 - u}, \quad \frac{N + 1}{N - 1} = u.$$

Die Bedeutung von u war:

$$u = \frac{b^2}{a^2} = \frac{M'}{M} \frac{1 + \mu \sin^2 \alpha}{1 + \mu \cos^2 \alpha}.$$

Somit ergibt sich für die Übergangszahl N der unvollkommenen Resonanzkurven die Beziehung:

$$\frac{1 + \mu \cos^2 \alpha}{1 + \mu \sin^2 \alpha} = \frac{M'}{M} \frac{N - 1}{N + 1}.$$

Diese Beziehung erweist sich mit Gl. (7) für die Übergangszahl N der Lissajous-Kurven identisch, wenn man noch, entsprechend der früher innegehaltenen Näherung, $\cos \alpha = 1$, $\sin \alpha = 0$ setzt. Umgekehrt kann man nun auch die frühere Formel (7) für die Lissajous-Kurven mit Rücksicht auf den Steigungswinkel α korrigieren und, wo dies nötig sein sollte, direkt durch Gl. (16) ersetzen.

Übrigens ergibt sich diese Identität der beiden Übergangszahlen N auch unmittelbar aus ihren Definitionsgleichungen (6) und (16), wenn man bedenkt, daß die in Gl. (16) vorkommenden Schwingungszahlen n_1, n_2 der permanenten Schwingungen bei unvollkommener Resonanz in die in Gl. (6) vorkommenden Zahlen der Horizontal- und Vertikalschwingung übergehen.

Hiernach steht die jetzt zu bezeichnende vierte Methode zur Bestimmung von μ nicht im Gegensatz zu unserer dritten Methode, sondern ergänzt diese für den Fall der vollkommenen Resonanz, wo sie ungangbar wird. Unsere vierte definitive Methode besteht in folgendem: Man passe die am unteren Ende der Feder anzubringenden Zusatzmassen derart ab, daß die Übergangszahl N der Resonanzkurven so groß wie möglich wird. Aus dem so erhaltenen N_{max} bestimme man μ mittels Gl. (19).

Es liegt auf der Hand, daß diese Bestimmung von μ viel genauer wird als jede der vorhergehenden. Denn einmal läßt sich N_{max} wegen seiner Größe (bei unseren Federn 93 bzw. 35) mit größerer prozentischer Genauigkeit abzählen wie die kleineren Übergangszahlen der Lissajous-Kurven, und zweitens geht in Gl. (19) nur noch der Steigungswinkel α ein, der sich aus den Abmessungen der Feder sehr scharf entnehmen läßt, während das immerhin etwas hypothetische Massenverhältnis M'/M, das in der Übergangszahl für die Lissajous-Kurven vorkam, hier herausgefallen ist. Die Bestimmung von μ ist also jetzt zurückgeführt auf eine zeitliche Abzählung und auf einfache Längenmessungen.

Gleichzeitig gestattet die experimentelle Herstellung der vollkommenen Resonanz zusammen mit Gl. (17) auch das Massenverhältnis M'/M und damit die reduzierte Masse M' viel genauer zu finden, als dieses durch die Berechnung der Trägheitsmomente möglich wäre. Hierbei wird der aus Gl. (19) gefundene Wert von μ benutzt und die Masse M als Summe der zur vollkommenen Resonanz aufgebrachten Zusatzmassen und der durch Wägung bestimmten Masse von Feder und Platte eingesetzt. Das so erhaltene M' gibt zunächst nur die reduzierte Masse der zur vollkommenen Resonanz gehörigen Massenverteilung. Da aber die Zusatzmassen nur wenig zu M' beitragen, kann man nun auch hinreichend genau den bei anderen Belastungen in Betracht kommenden Wert von M' abschätzen.

Die besprochenen Resonanzeffekte sind zuerst von Herrn Wilberforth beobachtet und auf Grund der Differentialgleichungen (10) erklärt, aber nicht zur Bestimmung von μ verwertet. Auf die oben (S. 167) zitierte Arbeit von Herrn Wilberforth bin ich nachträglich durch freundliche Mitteilung von Herrn Searle aufmerksam gemacht worden.

7. Messungsergebnisse.

In der Nähe der vollkommenen Resonanz wurde N aus den Resonanzkurven, in größerem Abstande davon auch aus den Lissajouskurven entnommen. Die auf letztere Weise erhaltenen Zahlen sind durch * gekennzeichnet. Im Interesse der Genauigkeit der Beobachtung wurden stets 3 bis 5 Übergänge abgezählt.

a) Erste Feder aus Stahldraht.

Masse von Feder und Platte usw. ohne Zusatzbelastungen gewogen, $M_0 = 32{,}86$, Anzahl der Federwindungen: $z = 14\,{}^3/_4$, Länge der Feder ohne Zusatzbelastung, parallel der Achse kathetometrisch gemessen: $H = 53{,}28$ mm, Durchmesser der Federwindungen: $2r = 24$ mm, hieraus Länge des Drahtes ge-

rechnet: $l = \sqrt{53{,}28^2 + \left(\pi \cdot 24 \cdot \frac{59}{4}\right)^2} = 1118$ mm, Masse von 10 cm des Drahtes, gewogen: $m_{10} = 0{,}342$ g, Gesamtmasse des Federdrahtes gerechnet $m = 3{,}42 \cdot 10^{-3} \cdot l = 3{,}82$ g. Somit wird die in Betracht kommende auf und ab gehende Masse

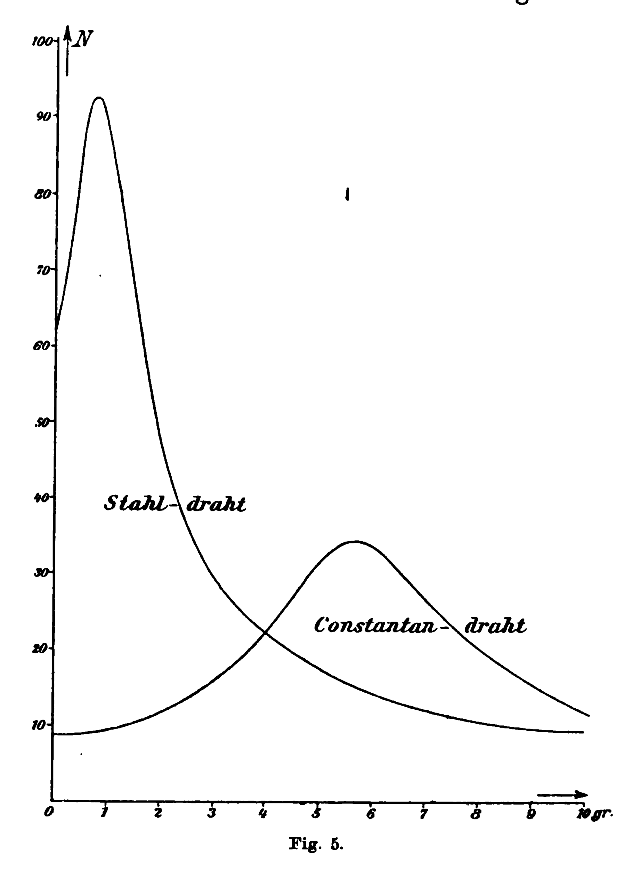


Fig. 5.

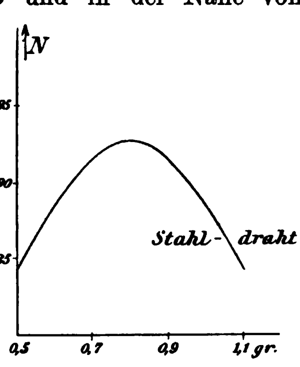
$M = M_0 - \frac{2}{3} m = 30{,}31$ g. Aus $H = 53{,}28$ und $l = 1118$ ergibt sich

$$\sin \alpha = \frac{H}{l} = 0{,}047\,66, \quad \cos \alpha = 0{,}998\,86.$$

Kathetometrisch wurde gefunden, daß bei 5 g Zusatzbelastung

H um $\varDelta H = 3{,}50$ mm, also $\sin\alpha$ um $\varDelta \sin a = 0{,}003\,14$ zunahm, $\cos\alpha$ um $\varDelta \cos a = 0{,}00015$ abnahm.

Die Beobachtung der Übergangszahl N bei verschiedenen Zusatzbelastungen wird durch Fig. 5 und in der Nähe von N_{max} durch Fig. 6 sowie durch die beiden ersten Zeilen der Tabelle 1 (S. 184) dargestellt.



Wie man sieht, ergibt sich ein scharfes Maximum der Resonanz und nach beiden Seiten hin ein ungefähr symmetrischer Abfall.

Die genauere Lage des Maximums ist durch freihändiges Eintragen einer den gemessenen Kurvenpunkten sich anschließenden Kurve abgeleitet:

Ordinate des Maximums 92,7,
Abszisse „ „ 0,8 g.

Bei dieser Zusatzbelastung von 0,8 g wird nach obigem

$$\sin\alpha = 0{,}047\,66 + \frac{0{,}8}{5}\,0{,}003\,14 = 0{,}04\,816,$$

$$\cos\alpha = 0{,}998\,86 - \frac{0{,}8}{5}\,0{,}000\,15 = 0{,}99\,884.$$

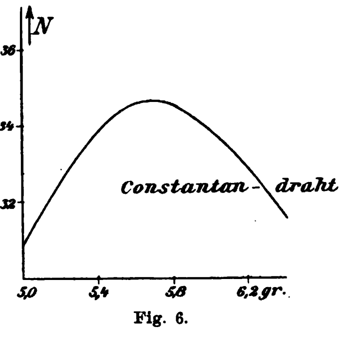


Fig. 6.

Um nun μ aus Gl. (19) zu berechnen, verfahre man etwa so: Man setze im Zähler der rechten Seite von Gl. (19) für μ einen Näherungswert ein, z. B. den Poissonschen Wert 1/4. Dann wird zunächst:

$$\mu = \frac{\sqrt{\left(1+\frac{1}{4}\cdot 0{,}04816^2\right)\left(1+\frac{1}{4}\,0{,}99884^2\right)}}{92{,}7\cdot 0{,}04816\cdot 0{,}99884} = 0{,}250\,7.$$

Indem man diesen Wert im Zähler von Gl. (19) benutzt, erhält man als korrigierten Wert 0,250 8 und bei nochmaliger Wiederholung abermals $\mu = 0{,}250\,8$. Dies ist zugleich nach

dem, was oben über die Genauigkeit unserer jetzigen Methode gesagt wurde, der zuverlässigste Einzelwert, den wir für μ finden können. Nach der Genauigkeit der Bestimmung von N und $\sin \alpha$ dürfen wir bei unserer Feder den Wert

$$\mu = 0{,}251$$

als mindestens auf 1 v. H. garantiert ansehen.

Gleichzeitig liefert die Abszisse des Resonanzmaximums, welche 0,8 g Zusatzbelastung entsprach, einen scharfen Wert von M'. Es ist nämlich jetzt $M = 30{,}31 + 0{,}80$, also nach Gl. (17):

$$M' = 31{,}11 \frac{1 + 0{,}250}{1 + 0{,}001} = 38{,}88.$$

Für andere Zusatzbelastungen läßt sich der Wert von M' jetzt leicht genügend genau rechnen. Da nämlich unsere Zusatzmassen zylindrische Scheiben vom Radius 5,5 mm sind, so liefert die Reduktion von a g Zusatzmasse auf den Abstand $r = 12$ mm: $\frac{1}{2} a \left(\frac{5{,}5}{12}\right)^2 = 0{,}105\, a$ g. Hieraus folgt z. B. bei der Zusatzbelastung Null: $M' = 38{,}88 - 0{,}08 = 38{,}80$ g.

In der zweiten Zeile der Tabelle 1 sind die so erhaltenen Werte von M'/M für jede Zusatzbelastung eingetragen, in der vierten Zeile der Wert von $\sin \alpha$, welcher, wie erwähnt, mit der Belastung variiert. Die vierte Zeile enthält diejenigen Werte von N, die sich aus Gl. (16) mit $\mu = 0{,}250$ ergeben. Die fünfte Zeile stellt vergleichsweise diejenigen N zusammen, die sich mit $\mu = 0{,}260$ aus Gl. (16) berechnen. Durch Interpolation aus der vierten und fünften sind in der sechsten Zeile diejenigen N berechnet, die dem Werte $\mu = 0{,}251$ entsprechen. Diese liegen den beobachteten fast durchweg so nahe, daß wir sagen können: die sämtlichen beobachteten Übergangszahlen sind mit dem aus der Resonanzbedingung gefolgerten Werte von μ gut verträglich. Indem man schließlich die beobachteten N mit den in der vierten und fünften Zeile enthaltenen vergleicht, kann man durch abermalige Interpolation dasjenige μ angeben, welches den Messungswerten selbst entspricht, vgl. die letzte Zeile.

Der Mittelwert*) aus dem μ der letzten Zeile beträgt

$$\mu = 0{,}250.$$

b) Zweite Feder aus Konstantandraht. (Konstantan ist eine Legierung von 60 Teilen Cu und 40 Teilen Ni.)

Mit den bei unserer ersten Feder erklärten Bezeichnungen ergibt sich bei der zweiten Feder:

$$M_0 = 19{,}03 \text{ g}, \ z = 13^3/_4, \ H = 91{,}58, \ 2r = 27, \ l = 1170,$$
$$m_{10} = 0{,}2515, \ m = 2{,}93, \ M = 17{,}08, \ \sin\alpha = 0{,}07827,$$
$$\cos\alpha = 0{,}99695, \ \Delta \sin\alpha = 0{,}01449, \ \Delta \cos\alpha = 0{,}00123.$$

Die beobachteten Übergangszahlen zeigen Fig. 5 und in der Nähe des Maximums Fig. 6, sowie Tabelle 2. Das Maximum wird interpoliert zu

Ordinate: 34,6, Abszisse: 5,65 g Zusatzlast.

Hieraus berechnet sich in der oben angegebenen Weise

$$\mu = 0{,}357, \quad M' = 30{,}71.$$

Die Einrichtung der Tabelle 2 ist dieselbe wie die von 1. Auch hier ist die innere Übereinstimmung der Beobachtungen durchaus befriedigend, wie namentlich aus dem Vergleich der ersten und sechsten Zeile hervorgeht. Als Mittelwert von μ berechnet sich $\mu = 0{,}355$.

Noch sei bemerkt, daß der beträchtlich größere Wert von μ bei der zweiten Feder eine erheblich andere Massenverteilung nötig machte, wie bei der ersten. Die ursprüngliche Ausführung der Konstantanfeder mit Platte war derjenigen der Stahldrahtfeder analog. Dabei zeigte sich aber, daß sich durch Hinzufügung von Zusatzmassen die vollkommene Resonanz überhaupt nicht erreichen ließ. Es mußte daher das Trägheits-

---

*) Es hat kaum einen Zweck, die verschiedenen Beobachtungen mit verschiedenen Gewichten zu behalten, da die an sich ungünstigeren Beobachtungen in größerem Abstande von dem Resonanzmaximum durch öftere Wiederholung verschärft sind. Der offenbar fehlerhafte Wert für die Zusatzbelastung von 10 g ist bei der Mittelbildung fortgelassen, ebenso bei der zweiten Feder derjenige für die Zusatzbelastung von 5,4 g.

Tabelle 1.

Zusatzmasse in g	0	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	2	4	6	8	10
N beob.	62,2	84,5	88,8	91,5	92,7	90,8	88,7	84,5	48,0	22,3	14,1*	10,3*	9,2*
M'/M	1,281	1,261	1,257	1,253	1,250	1,246	1,242	1,239	1,207	1,141	1,083	1,031	0,988
$\sin\alpha \cdot 10^2$	4,766	4,797	4,804	4,810	4,816	4,823	4,829	4,835	4,892	5,016	5,141	5,267	5,394
N ber. für $\mu = 0,250$	60,9	85,6	88,9	91,7	92,9	92,4	90,3	86,9	49,3	21,6	13,9	10,4	8,6
N ber. für $\mu = 0,260$	71,7	89,8	89,9	88,4	85,7	81,8	75,5	72,9	42,1	19,8	13,1	10,0	8,3
N ber. für $\mu = 0,251$	62,0	86,0	89,0	91,4	92,1	91,3	88,8	85,5	48,6	21,4	13,8	10,4	8,5
μ ber.	0,251	0,247	0,249	0,251	0,250	0,251	0,251	0,251	0,252	0,246	0,247	0,253	0,23

Tabelle 2.

Zusatzmasse in g	0	2	3	4	5	5,4	5,6	5,8	6,0	6,2	7	8	10
N beob.	7,4*	11,5	15,7	21,9	31,0	33,8	34,7	34,2	33,8	33,0	26,2	18,8	11,3*
M'/M	1,770	1,594	1,515	1,450	1,388	1,364	1,354	1,343	1,332	1,322	1,282	1,234	1,151
$\sin\alpha \cdot 10^2$	7,827	8,407	8,697	8,986	9,276	9,392	9,450	9,508	9,566	9,624	9,855	10,145	10,725
N ber. für $\mu = 0,350$	7,26	11,3	15,72	21,5	31,0	34,1	34,9	35,0	34,6	33,5	26,6	19,4	11,7
N ber. für $\mu = 0,360$	7,46	11,7	16,0	22,6	32,0	34,2	34,4	34,0	33,0	32,0	24,9	18,2	11,2
N ber. für $\mu = 0,357$	7,4	11,6	15,8	22,3	31,7	34,3	34,6	34,3	33,5	32,5	25,4	18,6	11,3
μ ber.	0,357	0,355	0,356	0,354	0,350	0,345	0,354	0,358	0,355	0,353	0,352	0,355	0,358

moment wesentlich vergrößert, die Masse der Platte also mehr nach außen hin verlegt werden. Der Grund hiervon liegt in Gl. (17), die näherungsweise geschrieben werden kann:

$$M'/M = 1 + \mu.$$

Andererseits hat die geringere Schärfe und Höhe des Resonanzmaximums ihren Grund darin, daß die Koppelung eine engere war; diese Feder wurde nämlich durch die Belastung stärker auseinander gezogen und nahm somit einen größeren Steigungswinkel α an, wie die weniger nachgiebige erste Feder.

8. Photographische Aufnahmen.

Zur Verwendung kam die Feder aus Stahldraht. Das in Fig. 1 abgebildete Blech mußte zur Abblendung seitlichen Lichtes erheblich vergrößert (auf 5×5 cm) und das Löchelchen erheblich verkleinert werden (auf etwa 0,05 mm). Um möglichst scharfe Bilder zu erhalten, war genaue Einstellung erforderlich; auch erwies sich das Licht der Projektionslampe etwas zu intensiv, so daß es durch eine divergente Linse geschwächt wurde. Hinter dem Blech befand sich ein rechteckiges Diaphragma, welches ebenfalls der Abblendung schädlichen Seitenlichtes diente. Das Licht ging durch das Löchelchen des Blechs in direktem Strahlengang auf das photographische Objektiv (Zeißsches Aplanar). Die photographische Platte befand sich im Abstande etwa 60 cm vom Objektiv, entsprechend einer Vergrößerung der Elongationen des Löchelchens auf etwa das Doppelte. Es wurde zunächst eine größere Elongation angeregt und so lange gewartet, bis dieselbe so weit abgedämpft war, daß das Blech zusammen mit dem Diaphragma kein Seitenlicht mehr eintreten ließ. Die Anregung erfolgte von Hand.

Die erste Figur der Tafel zeichnet sich durch besondere Schärfe der Linienführung aus. Ursprüngliche Anregung vertikal, Zusatzmassen entsprechend der Bedingung der vollkommenen Resonanz. Die auf den horizontalen Diagonalen des Rhombus gelegenen Ecken derselben, Umkehrpunkte der

Horizontalschwingungen, sind wegen des Diaphragma leider nicht mehr auf die Platte gekommen. Die Aufnahme begann, nachdem die Feder bereits eine volle Resonanzfigur beschrieben hatte, kurz vor Eintritt der reinen Vertikalschwingung und schloß kurz nach Eintritt der nächstfolgenden Horizontalschwingung. Daher kommt es, daß ein schmaler vertikaler und horizontaler Meniskus von den Kurven doppelt überdeckt ist und sich dementsprechend von dem einfach überdeckten Teil der Figur etwas abhebt.

Die Übereinstimmung dieser Figur mit der theoretischen Fig. 4 ist ersichtlich. Der einzige Unterschied besteht darin, daß die Koppelung jetzt viel loser, die Übergangszahl also viel größer und die Linienzüge viel zahlreicher sind wie dort. Es wäre aussichtslos, eine so mannigfaltige und feine Figur, wie sie uns die Feder selbst photographisch aufgezeichnet hat, von Hand herstellen zu wollen.

Bei der zweiten Figur der Tafel war die Einstellung lange nicht so scharf. Anregung und Wahl der Zusatzmassen wie bei der ersten Figur. Die Aufnahme begann ein beträchtliches nach der reinen Vertikalschwingung und schloß um etwa ebensoviel nach der reinen Horizontalschwingung. Deshalb ist ein Meniskus von horizontaler Erstreckung doppelt überdeckt, dagegen ein Meniskus von vertikaler Erstreckung frei geblieben. Auch fehlen aus diesem Grunde die Endpunkte der vertikalen Rhombusdiagonale.

Im allgemeinen wird man zu Beginn außer der reinen Vertikalschwingung immer auch eine kleine „Pendelschwingung“ anregen, bei der das beschwerte untere Ende der Feder seitlich hin und her geht. Für die Abzählung der Übergangszahl auf dem Wandschirm und daher auch für die Bestimmung von μ ist diese Pendelung unschädlich, weil das Auge die verhältnismäßig langsame Pendelbewegung ganz von selbst von den abzuzählenden schnelleren Schwingungsbewegungen absondert. Für die photographische Aufnahme wirkt sie dagegen störend. Deshalb sind die hier reproduzierten Platten eine Auswahl aus einer größeren Anzahl von Aufnahmen, bei denen

die ursprüngliche Anregung weniger günstig, d. h. die Pendelung stärker ausgefallen war. Ein Beispiel für ziemlich erhebliche Pendelung gibt Fig. 3 der Tafel. Die Umrißfigur, die ohne Pendelung rhombisch sein würde, ist zu einem Sechseck deformiert. Die schmale obere und untere Horizontalseite derselben zeigt den Betrag der Pendelung. Interessant ist, daß auch bei der Betrachtung der photographischen Aufnahme das Auge selbsttätig eine gewisse Absonderung der Pendelbewegung vornimmt. Namentlich bei halb geschlossenen Augen erhält man nämlich das perspektivische Bild eines Kastens, dessen verkürzte Tiefenerstreckung eben der Pendelbewegung entspricht.

Die Schiefstellung der „Vertikalschwingung" gegen die vertikale Richtung, die in Fig. 3 mit der Pendelung in erheblichem Maße verbunden ist, tritt übrigens andeutungsweise bereits in Fig. 1 und 2 der Tafel hervor. In Fig. 1 zeigt sich die Pendelung übrigens auch darin, daß die Kurvenäste in Gruppen zu je dreien etwas aneinander rücken.

Im Gegensatz zu den drei bisherigen Resonanzfiguren ist das letzte Bild der Tafel eine Lissajousfigur. Die Zusatzmasse betrug gegenüber dem Falle der vollkommenen Resonanz 4 g. Wiederum ist die Verwandtschaft dieser Figur mit der theoretischen Lissajousfigur 3 ersichtlich. Übrigens kann man nicht erwarten, daß die Lissajouskurven in der Photographie so geometrisch regelmäßig werden wie die Resonanzkurven, weil sich bei der schwierigeren Anregung beider Schwingungen leichter eine unbeabsichtigte Pendelung einstellt wie bei der Anregung der reinen Vertikal- oder Horizontalschwingung. In der Tat tritt diese Pendelung in unserer letzten Figur deutlich hervor: Während die horizontalen Begrenzungszeiten des Rechtecks sich scharf abzeichnen, da sie durch die Pendelungen nicht beeinflußt werden, sind die vertikalen Begrenzungsseiten gewissermaßen doppelt vorhanden; ein Teil der Kurvenäste berührt die äußere, ein Teil die innere dieser Seiten. Ihr Abstand gibt die Amplitude der Pendelung.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem Assistenten Herrn P. Debye zu danken, der mich bei der theoretischen und experimentellen Durchführung dieser Arbeit in vorzüglicher Weise unterstützt hat.

Der Institutsmechaniker H. Feldhausen ist bereit, die hier verwendeten Federn nebst Zusatzmassen auch nach auswärts zu liefern (Preis 35 ℳ).

Mathematische Erläuterungen.

1. Näherungsformeln. Methode der Formänderungsarbeit.

Der Beweis der Gl. (1) gestaltet sich am einfachsten, wenn wir von der Formänderungsarbeit (elastische potentielle Energie) V ausgehen. Für die Volumeinheit beträgt diese bekanntlich:

$$\text{bei Torsion, Schubspannung } \tau \cdots\cdots \frac{\tau^2}{2\,G},$$

$$\text{bei Biegung, Zug- oder Drucksp. } \sigma \cdots \frac{\sigma^2}{2\,E}.$$

Man integriere diese Arbeitsbeträge über den Querschnitt, indem man die bekannten Verteilungsgesetze der Schub- und Biegungsspannungen über den kreisförmigen Querschnitt berücksichtigt und den bekannten Zusammenhang der größten Schubspannung τ_{max} mit dem Torsionsmomente Qr und der größten Biegungsspannung σ_{max} mit dem Biegungsmomente Pr einträgt. So erhält man als Formänderungsarbeit für die Längeneinheit des Drahtes:

$$\text{bei Torsion} \cdots \frac{(Q\,r)^2}{2\,G\,J_p},$$

$$\text{bei Biegung} \cdots \frac{(P\,r)^2}{2\,E\,J}.$$

Dieser Ausdruck ist noch über die Drahtlänge l zu integrieren. Da aber die Kraftmomente Pr, Qr, sowie die Trägheitsmomente J_p, J längs des Drahtes konstant sind, so ergibt

sich die gesamte elastische Energie, als Funktion der Kräfte P, Q dargestellt:

$$\text{bei Torsion } \frac{Q^2 r^2 l}{2\, G J_p}, \quad \text{bei Biegung } \frac{P^2 r^2 l}{2\, E J}.$$

Hieraus berechnen sich die Deformationen y und x in Richtung der Kräfte Q und P durch Differentiation nach Q und P (vgl. hierzu Nr. 7 der Erläuterungen). Wir erhalten so die mit (1) übereinstimmenden Gleichungen:

$$y = \frac{Q r^2 l}{G J_p}, \quad x = \frac{P r^2 l}{E J}. \tag{20}$$

2. Fortsetzung. Methode der elastischen Linie. Man weiß, daß die Ausbiegungen eines geraden Stabes durch die Bedingung bestimmt werden: Krümmung gleich Biegungsmoment dividiert durch EJ. Entsprechend lautet das Gesetz für einen doppelt gekrümmten Stab, dessen Krümmungsradius groß gegen die Abmessungen des Querschnitts ist: Hinzukommende erste Krümmung gleich Biegungsmoment dividiert durch EJ, also (vgl. die folgende Nr. 3) in erster Näherung:

$$\Delta\left(\frac{\cos^2\alpha}{r}\right) = \frac{x}{r l} = \frac{P r}{E J}. \tag{21}$$

Ferner hat man beim geraden Stabe das Gesetz: Torsionswinkel pro Längeneinheit gleich Torsionsmoment dividiert durch $G J_p$. Entsprechend lautet das Gesetz für einen Stab von doppelter Krümmung: Hinzukommende zweite Krümmung (auch Torsion genannt) gleich Torsionsmoment dividiert durch $G J_p$, also (vgl. die folgende Nr. 3) in erster Näherung

$$\Delta\left(\frac{\sin\alpha\cos\alpha}{r}\right) = \frac{y}{r l} = \frac{Q r}{G J_p}. \tag{22}$$

Diese Ergebnisse (21) und (22) stimmen natürlich mit (20) überein.

3. Erste und zweite Krümmung der Schraubenlinie. Bekanntlich definiert man die erste bzw. zweite Krümmung einer Raumkurve am besten dadurch, daß man die Kurve durch parallele Tangenten bzw. Binormalen auf die Einheitskugel abbildet und die fragliche Krümmung als Verhältnis des Linienelementes $d\sigma$ des sphärischen Abbildes zum Linien-

elemente ds der Raumkurve erklärt. Aus der Schraubenlinie entsteht bei der Abbildung durch parallele Tangenten bzw. Binormalen im Mittelpunkte der Einheitskugel ein Rotationskegel von dem halben Öffnungswinkel $\frac{\pi}{2} - \alpha$ bzw. α; derselbe schneidet die Einheitskugel je in einem Parallelkreise vom Linienelement

$$d\sigma = \cos\alpha\, d\varphi \text{ bzw. } d\sigma = \sin\alpha\, d\varphi,$$

wo $d\varphi$ den Drehungswinkel bedeutet, der bei der Erzeugung der Schraubenlinie zum Linienelement

$$ds = \frac{r\,d\varphi}{\cos\alpha}$$

gehört. Somit wird

$$\text{erste Krümmung} = \frac{\cos^2\alpha}{r}, \quad \text{zweite Krümmung} = \frac{\sin\alpha\cos\alpha}{r}.$$

Wir drücken die Änderung dieser Krümmungen

$$\Delta\left(\frac{\cos^2\alpha}{r}\right) \text{ und } \Delta\left(\frac{\sin\alpha\cos\alpha}{r}\right),$$

die durch irgend eine elastische Deformation der Feder entstehen, durch x und y aus. Offenbar hat man, wenn H die parallel der Achse gemessene Höhe der Feder bedeutet: $x = \Delta H$ und

$$\sin\alpha = \frac{H}{l}, \quad \Delta\sin\alpha = \frac{y}{l}, \quad \Delta\alpha = \frac{y}{l\cos\alpha}, \quad \Delta\cos\alpha = -\frac{y}{l}\frac{\sin\alpha}{\cos\alpha}.$$

Ist ferner φ der Drehungswinkel, der zur Beschreibung der ganzen Schraubenlinie gehört, so hat man

$$\Delta\varphi = \frac{x}{r}, \quad \cos\alpha = \frac{r\varphi}{l}, \quad \Delta\left(\frac{\cos\alpha}{r}\right) = \frac{x}{rl}.$$

Hieraus folgt

$$(23) \begin{cases} \Delta\left(\frac{\cos^2\alpha}{r}\right) = \cos\alpha\,\Delta\left(\frac{\cos\alpha}{r}\right) + \frac{\cos\alpha}{r}\Delta\cos\alpha = \cos\alpha\frac{x}{rl} - \sin\alpha\frac{y}{rl}, \\ \Delta\left(\frac{\sin\alpha\cos\alpha}{r}\right) = \frac{\cos\alpha}{r}\Delta\sin\alpha + \sin\alpha\,\Delta\left(\frac{\cos\alpha}{r}\right) = \cos\alpha\frac{y}{rl} + \sin\alpha\frac{x}{rl}, \end{cases}$$

also näherungsweise für $\alpha = 0$ die in (21) und (22) benutzten Werte der hinzukommenden Krümmungen.

4. Berücksichtigung der Eigenmasse der Feder. Die Korrektion, welche wegen der Eigenmasse eines schwingen-

den elastischen Systems anzubringen ist, ist allgemein von Lord Rayleigh, Theory of Sound, § 156 (2. Aufl. Bd. I p. 250) berechnet worden, unter der Annahme, daß die jeweilige Form des elastischen Systems als Gleichgewichtsform behandelt werden kann. Dies trifft allemal dann zu, wenn das elastische System durch Zusatzmassen (in unserem Fall hauptsächlich die Platte am unteren Ende) derart beschwert ist, daß die Schwingungsdauer des belasteten Systems groß gegen die Schwingungsdauer des unbelasteten Systems wird. Ich habe mich überzeugt, daß man zu demselben Ergebnis wie Lord Rayleigh gelangt, wenn man die genaue (partielle) Differentialgleichung der Federschwingung aufstellt und die die Perioden definierende transzendente Gleichung für den Fall vereinfacht, daß die Federmasse m klein gegen die Zusatzmassen M_0 bzw. die reduzierten Zusatzmassen M'_0 ist. In die Formel für die Schwingungsperioden tritt dann als wirksame Masse, wie im Text behauptet:

$$M = M_0 + \frac{1}{3}\, m, \quad M' = M'_0 + \frac{1}{3}\, m.$$

5. Genauer Ausdruck für die Formänderungsarbeit der Feder. Nach dem unter 1. Gesagten beträgt die gesamte potentielle Energie der Feder, wenn M_t das Torsionsmoment, M_b das Biegungsmoment bedeutet:

$$V = \frac{l}{2}\left(\frac{M_t^2}{G J_p} + \frac{M_b^2}{E J}\right). \tag{24}$$

Für M_t und M_b setzen wir nicht mehr die genäherten Werte Qr und Pr ein, sondern die S. 171 genannten genauen Werte

$$\left\{\begin{aligned} M_t &= Qr\cos\alpha + Pr\sin\alpha, \\ M_b &= Pr\cos\alpha - Qr\sin\alpha. \end{aligned}\right. \tag{25}$$

Dadurch gewinnen wir die folgende Darstellung von V als Funktion der Kräfte P, Q:

$$V = \frac{r^2 l}{2}\left(\frac{1}{G J_p}(Q\cos\alpha + P\sin\alpha)^2 + \frac{1}{E J}(P\cos\alpha - Q\sin\alpha)^2\right). \tag{26}$$

Aus dieser ergeben sich die zu den Kräften gehörigen

Wege x, y durch Differentiation nach P, Q (vgl. hierzu Nr. 7 der Erläuterungen) nämlich:

$$x = \frac{\partial V}{\partial P} = \frac{r^2 l}{G J_p}(Q \cos\alpha \sin\alpha + P \sin^2\alpha) + \frac{r^2 l}{EJ}(P \cos^2\alpha - Q \sin\alpha \cos\alpha),$$

$$y = \frac{\partial V}{\partial Q} = \frac{r^2 l}{G J_p}(Q \cos^2\alpha + P \sin\alpha \cos\alpha) + \frac{r^2 l}{EJ}(-P \sin\alpha \cos\alpha + Q \sin^2\alpha).$$

Die rechten Seiten sind lineare Funktionen von P und Q; die Determinante ihrer Koeffizienten berechnet sich einfach zu $(r^2 l)^2 / EJ G J_p$. Kehrt man also die Gleichungen um, so ergibt sich:

$$(27)\quad \begin{cases} P = \frac{1}{r^2 l}(EJ \cos^2\alpha + G J_p \sin^2\alpha)\, x + \frac{1}{r^2 l}(G J_p - EJ) \sin\alpha \cos\alpha\; y, \\ Q = \frac{1}{r^2 l}(G J_p \cos^2\alpha + EJ \sin^2\alpha)\, y + \frac{1}{r^2 l}(G J_p - EJ) \sin\alpha \cos\alpha\; x. \end{cases}$$

Dies sind die früher benutzten Gleichungen (8).

6. Die genauen Gleichungen der elastischen Linie. Will man die unter 2. genannte Methode genau machen, so hat man in den Gl. (21) und (22) statt Pr und Qr die genauen Werte (25) von M_b und M_t einzutragen und statt $\Delta\left(\frac{\cos^2\alpha}{r}\right)$ und $\Delta\left(\frac{\sin\alpha \cos\alpha}{r}\right)$ die genauen Werte (23). Man erhält:

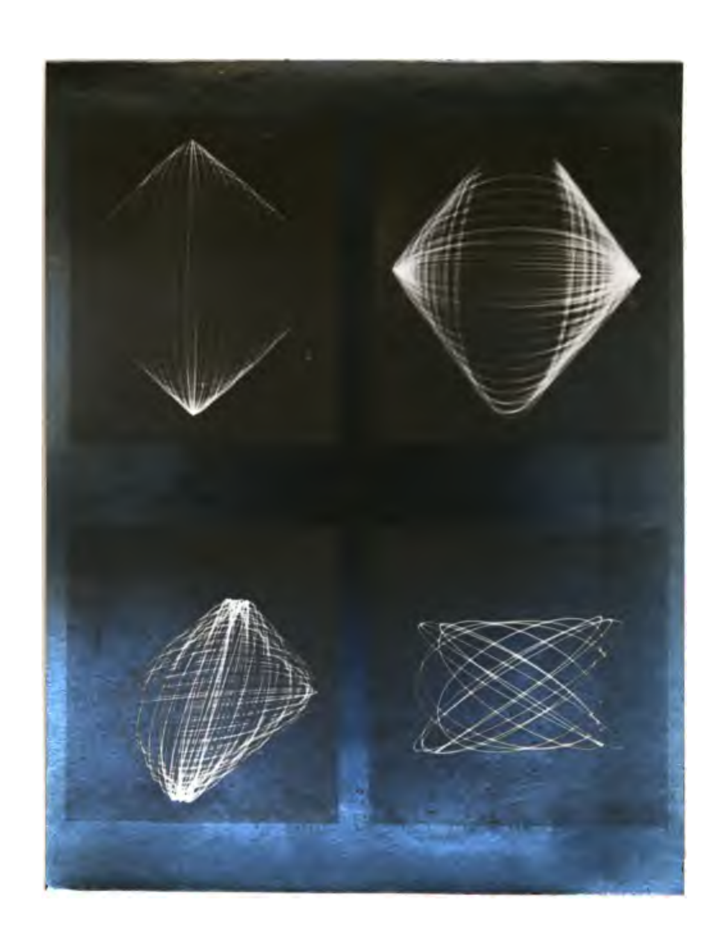
$$(28)\quad \begin{cases} M_b = EJ\Delta\left(\frac{\cos^2\alpha}{r}\right) = Pr \cos\alpha - Qr \sin\alpha \\ \qquad = \frac{EJ}{rl}(\cos\alpha\, x - \sin\alpha\, y), \\ M_t = G J_p \Delta\left(\frac{\cos\alpha \sin\alpha}{r}\right) = Qr \cos\alpha + Pr \sin\alpha \\ \qquad = \frac{G J_p}{rl}(\cos\alpha\, y + \sin\alpha\, x), \end{cases}$$

und durch Auflösung nach P und Q abermals die Gl. (27).

Übrigens gestatten die Gl. (28) auch unmittelbar den Ausdruck von V in (24) als Funktion der Wege x, y hinzuschreiben, nämlich in der Form:

$$(29)\quad V = \frac{l}{2}\left\{ G J_p \left[\Delta\left(\frac{\cos\alpha \sin\alpha}{r}\right)\right]^2 + EJ\left[\Delta\left(\frac{\cos^2\alpha}{r}\right)\right]^2 \right\}$$
$$= \frac{1}{2 r^2 l}\left\{ G J_p (\cos\alpha\, y + \sin\alpha\, x)^2 + EJ(\cos\alpha\, x - \sin\alpha\, y)^2 \right\}.$$

A. Sommerfeld,
Lissajous-Figuren und Resonanzwirkungen bei Schraubenfedern.



Nach allgemeinen Regeln der analytischen Mechanik gewinnt man hieraus abermals die Kräfte P, Q als Ableitungen nach x und y. Das Resultat stimmt wieder mit den Gl. (8) oder (27) überein.

Den Ausdruck (29) leitet Lord Kelvin ab, vgl. Natural Philosophy Bd. II, art. 605, und an derselben Stelle unsere Gl. (27), wobei aber noch nicht die für uns unentbehrliche Beschränkung auf hinreichend kleine Deformationen x und y gemacht ist.

7. Einschränkende Bemerkung zu den Nrn. 1 und 5. Das in Nr. 6 benutzte Verfahren $P = \partial V/\partial x$, $Q = \partial V/\partial y$, bei dem V als Funktion der Wege x, y gedacht wird, folgt unmittelbar aus dem Begriffe der Arbeitsfunktion und ist allgemeingültig. Das Gleiche gilt nicht von dem in Nr. 1 und 5 angewandten Verfahren $x = \partial V/\partial P$, $y = \partial V/\partial Q$, bei welchem V als Funktion der Kräfte P und Q angesehen wird. Vielmehr hat man im allgemeinen so vorzugehen, daß man zunächst eine „modifizierte Arbeitsfunktion" $W = V - xP - yQ$ bildet, diese als Funktion der P, Q darstellt und die Wege x, y nach der Vorschrift $x = -\partial W/\partial P$, $y = -\partial W/\partial Q$ berechnet. Wenn aber im besonderen die Zusammenhänge zwischen x, y und P, Q als linear behandelt werden können und dementsprechend V als homogene quadratische Funktion angesehen werden darf, so wird $xP + yQ = 2V$, $W = -V$ und daher $x = +\partial V/\partial P$, $y = +\partial V/\partial Q$. Diese Besonderheit liegt z. B. bei den sog. kleinen Schwingungen eines elastischen Systems, also auch in unserem Falle vor.

Beziehungen zwischen Symmetrie und Determinanten in einigen Aufgaben der Fachwerktheorie.

Von

August Hertwig, Aachen.

(Mit 4 Figuren.)

§ 1.

In der Statik der Baukonstruktion, besonders bei der Fachwerkberechnung, liegt die Aufgabe vor, n lineare Gleichungen mit n Unbekannten zu lösen. Ist die Zahl n groß, so ist die Arbeit der zahlenmäßigen Ausrechnung sehr umfangreich. Daher hat man zeichnerische Verfahren zur Berechnung der Fachwerke erfunden, um das Lösen der Gleichungen zu umgehen: Man kann, wie Klein[1]) sagt, die graphische Statik als die Lehre von der Auflösung n linearer Gleichungen mit ebensoviel Unbekannten auffassen. Jedoch führen bei einigen Problemen die graphischen Methoden nicht unmittelbar zum Ziel, sondern es bleibt schließlich doch noch die Aufgabe übrig, mehrere lineare Gleichungen zu lösen, wenn auch die Zahl der Gleichungen und Unbekannten durch die Vorarbeiten kleiner geworden ist. So liegen die Verhältnisse bei der Berechnung von Fachwerken nach der Ersatzstabmethode, von Müller-Breslau, bei der Berechnung statisch unbestimmter Systeme usw.

Zu dem großen Zeitaufwand für die Lösung tritt unter Umständen noch ein weiterer Übelstand in der Unsicherheit der

1) Klein, Einleitung in die höhere Geometrie I, S. 346.

Unbekannten, wenn die Koeffizienten der Gleichungen nicht fehlerfrei und scharf bestimmt sind[1]), auch wenn die Gleichungen voneinander unabhängig sind.

Um ein Bild über den mittleren Fehler der Unbekannten zu gewinnen, kann man diesen, wie unten gezeigt, berechnen. Jedoch wird die Berechnung noch zeitraubender wie die Lösung der Gleichungen. Nun bietet bei den oben genannten Problemen die bei praktischen Fällen fast immer vorhandene Symmetrie Mittel, sowohl die Lösung der Gleichungen als auch die Bestimmung des mittleren Fehlers der Unbekannten wesentlich zu vereinfachen.

Die Lösung der Gleichungen mit Hilfe der Determinanten ist in allgemeinen Fällen bekanntlich nicht praktisch, wenn es sich nur um die zahlenmäßige Ausrechnung handelt. Da gibt es übersichtlichere und schneller zum Ziele führende Eliminationsmethoden. Jedoch werden wir gerade mit den Determinanten besser arbeiten, wenn wir geschlossene Ausdrücke für die Unbekannten brauchen, wenn Symmetrie vorhanden ist und wenn es möglich ist, die Symmetrieeigenschaften so zu benutzen, daß die Koeffizienten gleichsam die Symmetrie widerspiegeln. Dann entstehen besondere Determinanten, die einfach auszuwerten sind. Ehe wir auf diese eingehen, wollen wir eine Betrachtung über die Ermittelung des mittleren Fehlers der Unbekannten einschalten.

§ 2. Der mittlere Fehler der Unbekannten.

In den n linearen Gleichungen seien die Koeffizienten und die Konstanten mit Fehlern behaftet. Die Unbekannten sind in Determinantenform

$$X = \frac{D_x}{D}$$

als Funktion der Koeffizienten und Konstanten

$$X = f(a_{11} \cdots a_{nn}, \; k_1 \cdots k_n)$$

dargestellt.

---

1) Müller-Breslau, Statik der Baukonstruktion, Bd. II, S. 153.

Sind die mittleren Fehler m_{rs} und m_k der a_{rs} und k so klein, daß ihre höheren Potenzen vernachlässigt werden können, so ist der mittlere Fehler M von X

$$M_x = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial a_{11}} m_{11}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial a_{12}} m_{12}\right)^2 \cdots \left(\frac{\partial f}{\partial a_{nn}} m_{nn}\right)^2 \cdots + \left(\frac{\partial f}{\partial k_1} m_{k1}\right)^2 \cdots + \left(\frac{\partial f}{\partial k_n} m_{kn}\right)^2}$$

$$\frac{\partial f}{\partial a_{11}} = \frac{\partial}{\partial a_{11}} \left(\frac{D_x}{D}\right) = \frac{1}{D} \left(\frac{\partial D_x}{\partial a_{11}} - \frac{D_x}{D} \frac{\partial D}{\partial a_{11}}\right)$$

$$\frac{\partial f}{\partial k_1} = \frac{1}{D} \frac{\partial D_x}{\partial k_1}.$$

Mit Berücksichtigung, daß $\frac{D_x}{D} = X$ wird,

$$M = \frac{1}{D} \sqrt{\sum_{rs} m_{rs}^2 \left[\left(\frac{\partial D_x}{\partial a_{rs}}\right)^2 + \left(X \cdot \frac{\partial D}{\partial a_{rs}}\right)^2 - 2X \frac{\partial D_x}{\partial a_{rs}} \cdot \frac{\partial D}{\partial a_{rs}}\right] + \Sigma m_k^2 \left(\frac{\partial D_x}{\partial k_r}\right)^2},$$

wobei rs und k über 1 bis n auszudehnen ist.

Der mittlere Fehler hängt also ab von der Größe der Determinante D, der Größe der Minoren $(n-1.)$ Ordnung, von D und D_x, dem Vorzeichen des Produktengliedes

$$2 \cdot X \cdot \frac{\partial D_x}{\partial a_{rs}} \cdot \frac{\partial D}{\partial a_{rs}}$$

und der Zahl n.

Ist die Determinante D der Null nahe, so wird der Fehler, auch bei kleinen Fehlern der a und k, sehr groß. Diese Tatsache findet bei statischen Aufgaben ihre Erklärung darin, daß die Systeme mit $D = 0$ beweglich sind. Doch ist die Größe der Determinante D allein kein Kriterium für den mittleren Fehler. Auch bei Determinanten D, die von 0 weiter abweichen, kann trotz der kleinen Fehler der a und k der Fehler der Unbekannten groß werden. Aus der Formel läßt sich nur ersehen, daß der ungünstigste Fall vorliegt, wenn neben den anderen oben genannten Fehlerwirkungen negative Glieder

$$2 \cdot X \cdot \frac{\partial D_x}{\partial a_{rs}} \cdot \frac{\partial D}{\partial a_{rs}}$$

auftreten, und daß der Fehler mit der Zahl n zunimmt. Um sich ein Bild über den mittleren Fehler zu verschaffen, muß

man M zahlenmäßig berechnen. Befolgen aber die Koeffizienten keine besonderen Gesetze, so ist die Ausrechnung zu langwierig.

§ 3.

Kehren wir nun zu unserer Aufgabe der Berechnung der n linearen Gleichungen mit n Unbekannten zurück. Die Lösung mit Determinanten wird bequem, wenn sowohl die Nennerdeterminante als auch die Zählerdeterminanten einfach aufzulösen sind. Zur Bestimmung des mittleren Fehlers ist außerdem eine leichte Ermittelung der Unterdeterminanten (n — 1.) Ordnung erforderlich. Schließlich wird es für die Genauigkeit der Rechnung günstig sein, wenn die Zahl der verschiedenen Koeffizienten möglichst klein wird. Dadurch wird der mittlere Fehler der Unbekannten zwar nicht geringer, aber man kann ohne übermäßigen Zeitaufwand diese geringere Zahl der Koeffizienten genau bestimmen.

Diesen Anforderungen werden die zyklischen Determinanten und eine Reihe von Determinanten allgemeinerer Bauart gerecht. Bei den schon angedeuteten Problemen, die uns später beschäftigen werden, können wir mit Benutzung der Symmetrieeigenschaften die Unbekannten so wählen, daß sie durch derartige Determinanten ausgedrückt werden.

§ 4. Determinanten n. Ordnung, aus n Elementen gebildet.

Von diesen betrachten wir zuerst einen Spezialfall, die zyklischen Determinanten.

1. Die einfache zyklische Determinante besteht aus den n verschiedenen Elementen der ersten Reihe, die in der zweiten und den folgenden in zyklischer Vertauschung wiederkehren.

$$\begin{vmatrix} a_1 a_2 a_3 a_4 \cdots\cdots a_n \\ a_2 a_3 a_4 a_5 \cdots a_n a_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ a_n a_1 a_2 a_3 \cdots \cdots a_{n-1} \end{vmatrix} = D.$$

Von diesen Determinanten ist bekannt[1]), daß sie sich in n Faktoren spalten, welche aus den Elementen mit Hilfe der Einheitswurzeln rational zusammengesetzt sind.

$$D = (-1)^{\frac{1}{2}(n-1)(n-2)} \cdot \varphi(\alpha_1) \cdot \varphi(\alpha_2) \cdots \varphi(\alpha_n)$$
$$\varphi(x) = a_1 + a_2 x + a_3 x^2 \cdots a_n x^{n-1}.$$

Die α sind die Einheitswurzeln aus

$$\alpha^n = 1.$$

Ferner sind die Unterdeterminanten mit Vorzeichen A_r von a_r gleich für alle a_r der ersten und der folgenden Zeilen. Daher ist $A_r = \frac{1}{n}\frac{\partial D}{\partial a_r}\cdot$ Aus diesen Sätzen ergibt sich eine einfache zahlenmäßige Berechnung der Determinante D.

Nach Logarithmierung und Differentiation von D wird z. B.

$$n A_1 = D\left(\frac{1}{\varphi(\alpha_1)}\frac{\partial\varphi(\alpha_1)}{\partial a_1} + \frac{1}{\varphi(\alpha_2)}\frac{\partial\varphi(\alpha_2)}{\partial a_1} \cdots \frac{1}{\varphi(\alpha_n)}\frac{\partial\varphi(\alpha_n)}{\partial a_1}\right).$$

Auch diese Werte sind in Zahlen schnell auszumitteln. Die Nennerdeterminante D_x der Gleichungen mit zyklischen Koeffizienten und beliebigen Konstanten k_1 bis k_n lassen sich alle durch die Unterdeterminante A von D und die Konstanten k ausdrücken.

$$D_{x1} = k_1 A_1 + k_2 A_2 \cdots + k_n A_n,$$
$$D_{x2} = k_1 A_2 + k_2 A_3 \cdots + k_n A_1.$$

Für die Fehlerbestimmung sind die $\frac{\partial D}{\partial a}$ und die $\frac{\partial D_x}{\partial k}$ schon in den A gegeben.

Die $\frac{\partial D_x}{\partial a_r}$ sind mit Hilfe der $\frac{\partial A_r}{\partial a_s} = \frac{\partial^2 D}{\partial a_r \partial a_s}$ einfach zu finden. Von den n^2 Ableitungen $\frac{\partial A_r}{\partial a_s}$ sind nur $n\left(\frac{n+1}{2}\right)$ verschieden, denn

$$\frac{\partial^2 D}{\partial a_r \partial a_s} = \frac{\partial A_r}{\partial a_s} = \frac{\partial^2 D}{\partial a_s \partial a_r} = \frac{\partial A_s}{\partial a_r}.$$

1) Pascal, Die Determinanten, S. 71 ff. In deutscher Übersetzung bei B. G. Teubner erschienen.

2. Pascal weist schon in seinem obengenannten Buche darauf hin (S. 83), daß die zyklische Determinante nur ein Sonderfall viel allgemeinerer Determinanten n. Ordnung aus n Elementen ist.

Pascal sagt dort: „Stellen wir uns n Größen vor und eine Gruppe von Substitutionen mit bezug auf diese Größen, eine Gruppe, die nur n Substitutionen enthalte; d. h. wie man sich in der Lehre von den Substitutionen ausdrückt, ihre Ordnung und ihr Grad seien einander gleich. Dann ordnen wir auf einer ersten Zeile n Elemente, auf die anderen Zeilen verteilen wir dieselben Elemente, nur in fortlaufender Reihe den Substitutionen gemäß vertauscht.". Diese Determinanten wollen wir kurz als Pascalsche bezeichnen. Diese Determinanten haben die für uns wichtige Eigenschaft, daß sie einfach zahlenmäßig zu berechnen sind. Transformiert man die Determinanten, indem man zu einigen Reihen und Kolonnen mit Faktoren multiplizierte andere Reihen oder Kolonnen hinzufügt, so kann man einige Elemente der transformierten Determinante zu Null machen. Dann sieht man, daß die Determinanten in Faktoren zerfallen, die z. B. die Elemente linear oder quadratisch enthalten.

Die Elemente seien $a_1 \cdots a_n$, die zugehörigen Unterdeterminanten $A_1 \cdots A_n$, dann ist leicht zu ersehen, daß

$$(a_1 + a_2 + \cdots a_n)(A_1 + A_2 + \cdots A_n) = D.$$

Diese Beziehung gibt eine einfache Probe für die Ausrechnung der A.

Die Unterdeterminanten A_r eines Elementes a_r sind gleich, wo auch a_r in der Determinante steht. Also ist

$$A_r = \frac{1}{n} \frac{\partial D}{\partial a_r}.$$

Sonderfälle dieser Determinanten sind, wie schon gesagt, die zyklischen und die von Pascal erwähnten Determinanten von Puchta und Nöther. Diese sind von der Ordnung 2."

$$\begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 & a_4 & a_5 & a_6 & a_7 & a_8 \\ a_2 & a_1 & a_4 & a_3 & a_6 & a_5 & a_8 & a_7 \\ a_3 & a_4 & a_1 & a_2 & a_7 & a_8 & a_5 & a_6 \\ a_4 & a_3 & a_2 & a_1 & a_8 & a_7 & a_6 & a_5 \\ a_5 & a_6 & a_7 & a_8 & a_1 & a_2 & a_3 & a_4 \\ a_6 & a_5 & a_8 & a_7 & a_2 & a_1 & a_4 & a_3 \\ a_7 & a_8 & a_5 & a_6 & a_3 & a_4 & a_1 & a_2 \\ a_8 & a_7 & a_6 & a_5 & a_4 & a_3 & a_2 & a_1 \end{vmatrix}.$$

Andere Beispiele treten uns bei den späteren Fachwerkberechnungen entgegen, wie diese Determinante:

$$\begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 & b_1 & b_2 & b_3 \\ a_3 & a_1 & a_2 & b_2 & b_3 & b_1 \\ a_2 & a_3 & a_1 & b_3 & b_1 & b_2 \\ b_1 & b_2 & b_3 & a_1 & a_2 & a_3 \\ b_2 & b_3 & b_1 & a_3 & a_1 & a_2 \\ b_3 & b_1 & b_2 & a_2 & a_3 & a_1 \end{vmatrix} = D.$$

$$D = \alpha \cdot \beta \cdot \gamma \cdot \delta.$$

$$\alpha = a_1 + a_2 + a_3 + b_1 + b_2 + b_3$$
$$\gamma = a_1 + a_2 + a_3 - b_1 - b_2 - b_3$$
$$\beta = u_1 \cdot u_3 - u_2 \cdot u_4$$
$$\delta = u_1' u_3' - u_2' u_4'$$
$$u_1 = (a_1 + b_2) - (a_3 + b_2)$$
$$u_2 = (a_2 + b_1) - (a_3 + b_2)$$
$$u_3 = (a_3 + b_1) - (a_2 + b_3)$$
$$u_4 = (a_1 + b_2) - (a_2 + b_3).$$

Bei den u' erscheint in den Klammern das negative Vorzeichen. Die Berechnung der Unbekannten in Gleichungen mit diesen Nennerdeterminanten gestaltet sich wie bei den zyklischen. Ich erwähne gleich: Die Beziehung der Determinanten zu den Symmetrieeigenschaften der Fachwerke beruht

auf den Gruppeneigenschaften, der Symmetrie.[1]) Den Substitutionen der Elemente entsprechen die Deckoperationen, z. B. Drehungen gewisser geometrischer Größen. Der Gruppe der Substitutionen entspricht die Gruppe der Operationen. Die Beziehung wird weiter unten an Beispielen erläutert werden.

§ 5. Determinanten n. Ordnung mit mehr als n verschiedenen Elementen.

Im allgemeinen ist es nicht möglich, bei den späteren Rechnungen mit Determinanten aus n Elementen auszukommen. Wir müssen daher noch allgemeinere Determinanten untersuchen. Bei diesen Determinanten sind die Unterdeterminanten nicht mehr so einfach zu finden. Man muß daher ein anderes Verfahren zur Berechnung der Unbekannten einschlagen. Zu beachten ist, daß die n Gleichungen mit n Unbekannten nicht bloß für bestimmte Zahlenwerte der Konstanten k zu berechnen sind. Bei den späteren Problemen ist es wichtig, die X durch die k auszudrücken. Die Koeffizienten der k können sofort durch Zahlen angegeben werden. Will man auch die mittleren Fehler der X bestimmen, so muß man die X als geschlossene Werte der k und der Koeffizienten a bestimmen um sie nach a und k differenzieren zu können. In den meisten Determinanten, die in praktischen Fällen vorkommen, lassen sich durch geeignete Komposition der Reihen und Kolonnen Elemente auf der einen Seite der Diagonale zu Null machen. Es zerfällt die Determinante in ein Produkt z. B. aus den Elementen einer Diagonale oder aus den Hauptminoren 2. Ordnung:

---

1) „Alle Deckoperationen, welche eine symmetrische Figur in sich überführen, bilden eine endliche Gruppe von Operationen", s. Schönfließ, Kristallsysteme und Kristallstruktur, S. 55.

Klein, Vorlesungen über höhere Geometrie, II. Teil.

$$
\begin{array}{c|cccccccc|}
 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\
1 & a_1 & b_1 & a_3 & b_5 & a_5 & b_3 & a_7 & b_7 \\
2 & a_2 & b_2 & a_6 & b_4 & a_4 & b_6 & a_8 & b_8 \\
3 & a_3 & b_3 & a_1 & b_7 & a_7 & b_1 & a_5 & b_5 \\
4 & a_4 & b_4 & a_8 & b_2 & a_2 & b_8 & a_6 & b_6 \\
5 & a_5 & b_5 & a_7 & b_1 & a_1 & b_7 & a_3 & b_3 \\
6 & a_6 & b_6 & a_2 & b_8 & a_8 & b_2 & a_4 & b_4 \\
7 & a_7 & b_7 & a_5 & b_3 & a_3 & b_5 & a_1 & b_1 \\
8 & a_8 & b_8 & a_4 & b_6 & a_6 & b_4 & a_2 & b_2
\end{array} .
$$

	1	2	4 — 2	5 — 1
1+3+5+7	$(a_1+a_3)+(a_5+a_7)$	$(b_1+b_3)+(b_5+b_8)$	0	0
2+4+6+8	$(a_2+a_6)+(a_4+a_8)$	$(b_6+b_2)+(b_4+b_8)$	0	0
4 + 8	a_4+a_8	b_4+b_8	$(b_6+b_2)-(b_4+b_8)$	$(a_2+a_6)+(a_4+a_8)$
5 + 7	a_5+a_7	b_5+b_2	$(b_1+b_3)-(b_5+b_2)$	$(a_1+a_3)-(a_5+a_7)$
3 + 7	a_3+a_7	b_3+b_7	0	0
6 + 8	a_6+a_8	b_6+b_8	0	0
7	a_7	b_7	b_3-b_7	a_3-a_7
8	a_8	b_8	b_6-b_8	a_6-a_8
	$\underbrace{(X_1+X_3+Y_1+Y_3)}_{=Z_1}$	$\underbrace{(X_2+X_4+Y_3+Y_4)}_{=Z_2}$	$\underbrace{X_4+Y_4}_{=Z_3}$	$\underbrace{X_5+Y_5}_{=Z_4}$

Diese Umformung der Determinante zeigt übersichtlich an, in welcher Weise man die Gleichungen umformen muß, einmal durch Addition, ferner durch Hinzufügung gewisser Glieder mit positiven und negativen Vorzeichen und Einführung neuer Unbekannten Z, so daß die Gleichungen die Koeffizienten erhalten, welche in der transformierten Determinante als Elemente erscheinen. In dem oben angeführten Beispiel sind am Rand der umgeformten Determinante die Kompositionen der Reihen und Kolonnen und die Substitutionen der Unbekannten angegeben. Entweder löst man schrittweise die Gleichungen und findet zuerst $Z_1 = X_1 + X_3 + Y_1 + Y_3$ usw. Kommt es nur auf die zahlenmäßige Ausrechnung an, so ist diese Methode am einfachsten. Zuletzt findet man Y_3 und Y_4 und dann rückwärts durch Einsetzen in die Z die übrigen X

und Y. Um geschlossene Ausdrücke für die X und Y zu erhalten, entwickelt man besser die Zählerdeterminanten des Gleichungssystems der Z. Dann erscheinen gleich die Faktoren, welche sich bei der Division durch die Nennerdeterminante herausheben. Jetzt wollen wir noch einige Determinanten der besprochenen Art aufzählen, die bei unseren Problemen auftreten. 1. Unter den erweiterten zyklischen Determinanten wollen wir solche verstehen, die aus m^2 quadratischen, in sich zyklischen Matrizes von der r. Ordnung gebildet

3 — 1	6 — 2	(7 — 5) — (3 — 1)	(8 — 4) — (6 — 2)	
0	0	0	0	$k_1+k_3+k_5+k_2$
0	0	0	0	$k_2+k_4+k_6+k_8$
0	0	0	0	k_4+k_8
0	0	0	0	k_5+k_7
$(a_1-a_3)+(a_5-a_7)$	$(b_1-b_3)+(b_5-b_7)$	0	0	k_3+k_2
$(a_2-a_6)+(a_4-a_8)$	$(b_6-b_2)+(b_4-b_8)$	0	0	k_6+4_8
a_5-a_7	b_5-b_7	$(b_6-b_2)-(b_4-b_8)$	$(a_2-a_6)+(a_4-a_8)$	k_7
a_4-a_8	b_4-b_8	$(b_1-b_3)-(b_5-b_2)$	$(a_1-a_3)+(a_5-a_7)$	k_8
$\underbrace{X_3+Y_3}$	$\underbrace{Y_2+Y_4}$	Y_3	Y_4	
$=Z_5$	$=Z_6$	$=Z_7$	$=Z_8$	

sind. Im allgemeinsten Falle sind die je r Elemente der m Matrizes verschieden. Gleichungen, die auf solche Determinanten führen, sind unbequem zu lösen. Ist r ungerade, dann sind keine wesentlichen Vereinfachungen möglich. Ist r gerade, so kann man die Lösung der $r \cdot m$ Gleichungen zunächst auf die Lösung von $\frac{r}{2} \cdot m$ Gleichungen zurückführen, ohne Einführung komplexer Substitutionen. Denn die zyklische Matrix der r. Ordnung läßt sich durch Komposition der Reihen und Kolonnen umformen, daß ein Minor der Ordnung $r/2$ mit den Elementen 0 entsteht. Würde man imaginäre Faktoren benutzen, so könnte man die zyklische Matrix umformen, daß die Glieder auf der einen Seite der Diagonale Null werden, daß sich also die gegebene Determinante auf ein Produkt aus

Minoren m. Ordnung reduziert. Ist r eine Potenz von 2, so führt die Umformung der Nennerdeterminante auf ein Produkt von Determinanten der Ordnung $2 \cdot m$, so daß die $r \cdot m$. Gleichungen durch schrittweises Lösen von $2m$ Gleichungen erledigt werden können. Ist schließlich $r = 4$, so läßt sich mit Einführung einfacher komplexer Substitutionen die Determinante zerlegen in ein Produkt aus m Determinanten m. Ordnung. Die Matrix 4. Ordnung aus den Elementen a_1, a_2, a_3, a_4 geht über in eine solche, deren Diagonalglieder

$$\begin{aligned} &a_1 + a_2 + a_3 + a_4, \\ &a_1 - a_2 + a_3 - a_4, \\ &a_1 + i a_2 - a_3 - i a_4, \\ &a_1 - i a_2 - a_3 + i a_4, \end{aligned}$$

sind, und deren Glieder auf der einen Seite der Diagonale 0 sind. Diese Art Determinanten nimmt bei besonderen Problemen einfachere Formen an dadurch, daß einzelne von den Elementen von vornherein 0 sind und ferner in einzelnen Matrizes die Elemente gleich werden und nur in anderer Reihenfolge auftreten. Ein Beispiel ist folgende Determinante, die wir später bei der Berechnung eines räumlichen Fachwerkes benutzen werden, und deren Entwicklung sofort durchgeführt werden kann. Nach Umstellung einiger Reihen entsteht die Determinante:

		1	2	3	4	5	6	7	8
1	1′	a	b	0	0	$-e$	$-f$	0	0
2	5′	$-b$	$-a$	0	0	$+f$	$-e$	0	0
3	4′	0	$+a$	$+b$	0	0	$-e$	$-f$	0
4	8′	0	$-b$	$-a$	0	0	$+f$	$-e$	0
5	3′	0	0	$+a$	$+b$	0	0	$-e$	$-f$
6	7′	0	0	$-b$	$-a$	0	0	$+f$	$-e$
7	2′	$+b$	0	0	$+a$	$-f$	0	0	$-e$
8	6′	$-a$	0	0	$-b$	$-e$	0	0	$+f$

.

	1	5	2 — 1	6 — 5	3 — 1	4 — 2	7 — 5	8 — 6
1 + 3 + 5 + 7	$a+b$	$-e-f$	0	0	0	0	0	0
2 + 4 + 6 + 8	$-a-b$	$+f-e$	0	0	0	0	0	0
3 + 7	$+b$	$-f$	$a-b$	$-e+f$	0	0	0	0
4 + 8	$-a$	$-e$	$-b+a$	$+f+e$	0	0	0	0
5 + 8	$-a$	$-e$	$+a$	$+e$	$2a$	0	0	0
6 — 7	$-b$	$+f$	$+b$	$-f$	0	$2a$	0	0
7	$+b$	$-f$	$-b$	$+f$	$-b$	a	$+f$	$+e$
8	$-a$	$-e$	$+a$	$+e$	$+a$	$-b$	$+e$	$-f$

$$D = -(a^2 - b^2)(4e^2)(4a^2)(f^2 + e^2).$$

2. Von den mannigfaltigen Determinanten, auf die man bei den späteren Problemen stößt, wollen wir noch ein Beispiel erwähnen. Die auf S. 202 als Beispiel benutzte Determinante aus $2n$ Gliedern läßt sich umformen in eine solche, bei der in der Diagonale Matrizes 2. Ordnung stehen, während die übrigen Glieder der einen Seite 0 sind. Die Umformung ist dort schon durchgeführt.

§ 6. Berechnung symmetrischer Fachwerke nach der Ersatzstabmethode.

Von den oben erwähnten Problemen der Fachwerktheorie, welche auch bei Anwendung graphischer Methoden schließlich doch noch auf die Lösung mehrerer linearer Gleichungen führen, wollen wir jetzt die Berechnung statisch bestimmter Fachwerke nach der Ersatzstabmethode von Müller-Breslau näher ins Auge fassen. Wir wollen untersuchen, wie sich bei diesen Aufgaben die Beziehung der Fachwerksymmetrie zu den Determinanten gestaltet.

Die Ermittlung der Stabspannkräfte nach dem Ersatzstabverfahren verläuft in folgender Weise. Hat man ein Fachwerk, welches sich nach den sonstigen Methoden nicht berechnen läßt, so nimmt man eine Anzahl statischer Größen heraus und fügt eben so viele andere Größen hinzu, so daß ein

System entsteht, welches starr und nach bequemen Verfahren zu untersuchen ist.

Die beseitigten statischen Größen in dem ursprünglichen Fachwerk, hervorgerufen durch eine gegebene Belastung P, seien $X_1 X_2 \ldots$, die hinzugefügten Größen im sogenannten Ersatzsystem $V_1 V_2 \ldots$. Denkt man sich nun das Ersatzsystem, einmal belastet durch die gegebenen Lasten P, andererseits durch die unbekannten, vorläufig als äußere Kräfte angebrachten Größen X, so kann man die statischen Größen des Ersatzsystems als lineare Funktionen der Lasten P und X anschreiben

$$S_m = S_{mo} + S_{m1} X_1 + S_{m2} X_2 + S_{m3} X_3 + \ldots .$$

S_{m0} kann als die statische Größe S_m im Ersatzsystem gedeutet werden, die nur durch die Kräfte P erzeugt, S_{m1}, die nur durch $X_1 = 1$ erzeugt wird. So kann man die hinzugefügten statischen Größen V auch als lineare Funktionen der P und X ausdrücken und schließlich die X so bestimmen, daß die $V = 0$ werden. Diese n linearen Gleichungen liefern die n Größen X, wenn die Nennerdeterminante von 0 verschieden ist.[1])

Ist die Anordnung der Werte X und V im Fachwerk so, daß sie durch Drehung, Spiegelung, Inversion oder Drehspiegelung in sich selbst übergeführt werden können, so liegen die Werte symmetrisch. Schönfließ unterscheidet in dem obgenannten Buch für räumliche Gebilde, entsprechend den vier Typen der Bewegung vier Typen der Symmetrie, Symmetrie gegen eine Achse erster Art, Symmetrie gegen eine Ebene, Symmetrie gegen einen Punkt und Symmetrie gegen eine Achse zweiter Art. Von diesen Typen kommen bei unsern Fachwerken hauptsächlich nur die der Drehung entsprechenden Typen vor.

Welcher Zusammenhang besteht nun zwischen diesen Typen und den oben betrachteten Determinanten?

---

1) Über die Priorität dieser Methode hat sich ein unerfreulicher Streit entsponnen, indem sie von manchen Seiten Henneberg zugeschrieben wird (Henneberg, Statik der starren Systeme, S. 288 ff.). Mir scheint noch ein wichtiger Schritt notwendig zu sein, um von der Methode Hennebergs zu der Ersatzstabmethode zu gelangen. Diesen Schritt hat Müller-Breslau ausgeführt.

Wir haben nicht bloß die Symmetrie des Fachwerkes ins Auge zu fassen, sondern auch die Symmetrie in der Anordnung der X und V.

1. Das Fachwerk besitze eine n zählige Symmetrieachse. Durch n Drehungen um den Winkel $\frac{2\pi}{n}$ kann das Fachwerk mit sich zur Deckung gebracht werden. Die Drehungen bilden die sogenannten zyklischen Gruppen. Bei der Zahl und Anordnung der X und V muß man zwei Fälle unterscheiden. Einmal sollen sowohl die X als auch die V sämtlich durch die möglichen Deckoperationen des Fachwerkes in sich übergeführt werden können, die X in sich, und die V in sich. Die Zahl der X beziehungsweise V stimmt mit der Zahl der Operationen in der Gruppe überein. Im andern Falle soll die Zahl der X beziehungsweise der V größer sein als die Anzahl der Operationen in der Gruppe, und zwar soll sie ein Vielfaches dieser Zahl sein, so daß die X beziehungsweise V in mehrere Reihen zerfallen, deren X beziehungsweise V in sich übergeführt werden können. Sind n Werte X und V vorhanden, welche die n zählige Symmetrieachse besitzen, und bezeichnen wir die n Werte V infolge $X_1 = 1$ mit $a_1, a_2, \ldots a_n$, so entspricht der Drehungsgruppe die Gruppe der zyklischen Vertauschungen der Werte a.

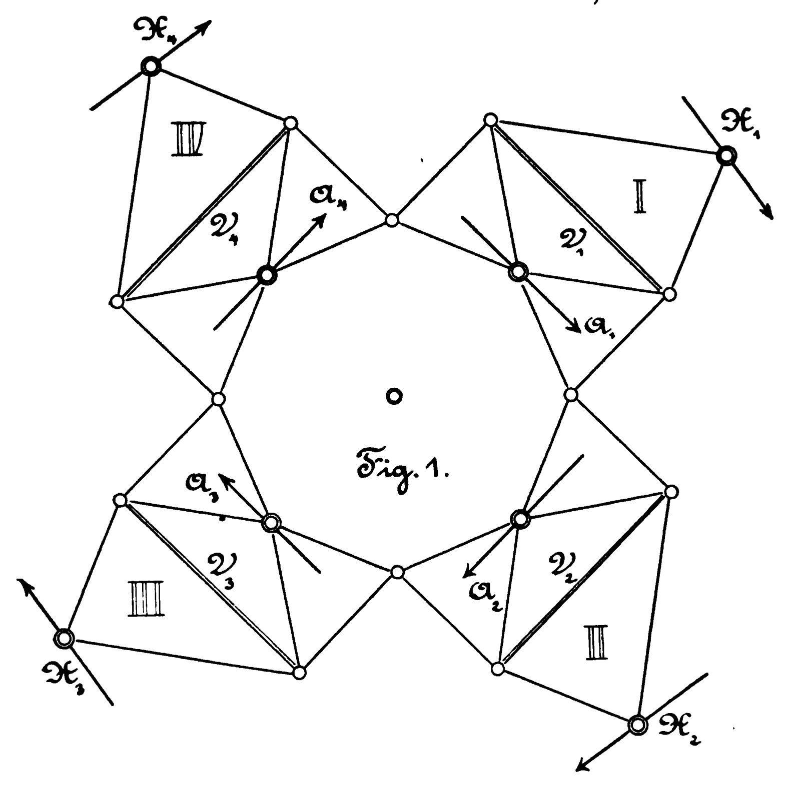
Praktische Bedeutung erhalten die Untersuchungen zwar erst bei der Berechnung räumlicher Fachwerke. Trotzdem wollen wir hier der Einfachheit wegen, als Beispiele, soweit möglich, ebene Fachwerke benutzen, die ohne Rücksicht auf konstruktive Verwendbarkeit gebildet sind. Das ist hier um so mehr zulässig, als die Symmetrieklassen, welche nur aus räumlichen Gebilden bestehen, für räumliche Fachwerke keine Rolle spielen.

In dem Fachwerk in Fig. 1 werden die Auflagerkräfte auf dem äußeren Kreis als X gewählt und die Stäbe V eingeschaltet. Das Ersatzsystem ist starr und nach Bestimmung der Auflagerkräfte A durch kinematische Methoden einfach zu berechnen. Die Determinanten der a ist die gewöhnliche

zyklische Determinante. Der weitere Rechnungsgang ist nach den obigen Bemerkungen über die Determinanten klar.

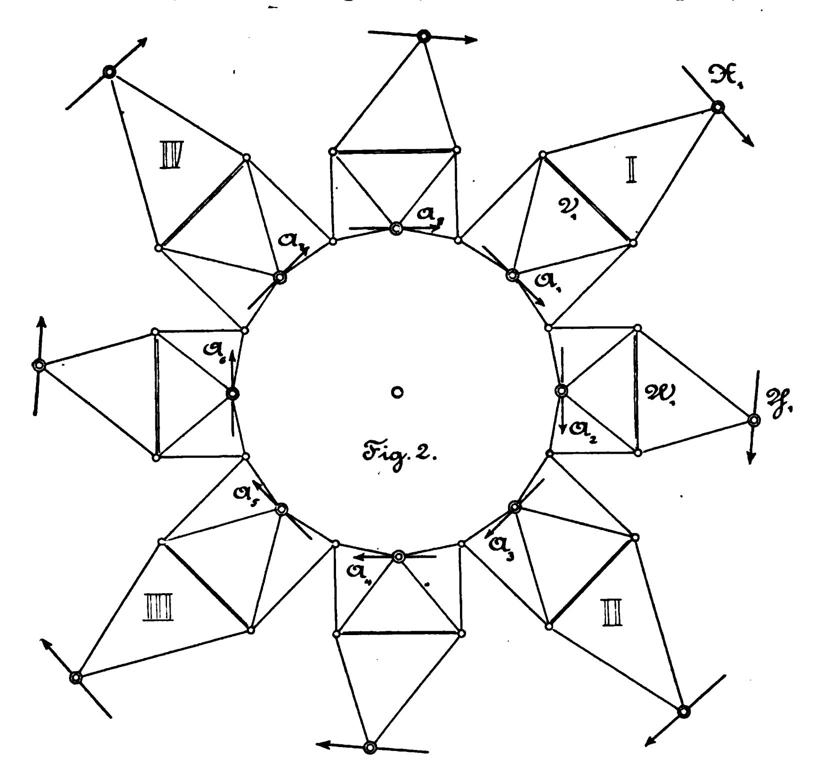
$$D = -(a_1 + a_2 + a_3 + a_4)\cdot(a_1 + a_3 - a_2 - a_4)$$
$$\cdot((a_1 - a_3)^2 - (a_2 - a_4)^2).$$

Wird einer der drei Klammerausdrücke 0, dann ist das



Fachwerk beweglich. In dem Beispiel haben wir eine n-zählige Symmetrieachse und je n X und V, die in sich übergeführt werden können. Stimmt die Zahl der X beziehungsweise V mit der Zahl n der Operationen der Gruppe überein und können sie alle durch Drehungen in sich übergeführt werden, so entsteht eine zyklische Determinante. Würde noch eine zweite Reihe von je n, X und V vorhanden sein, wie im

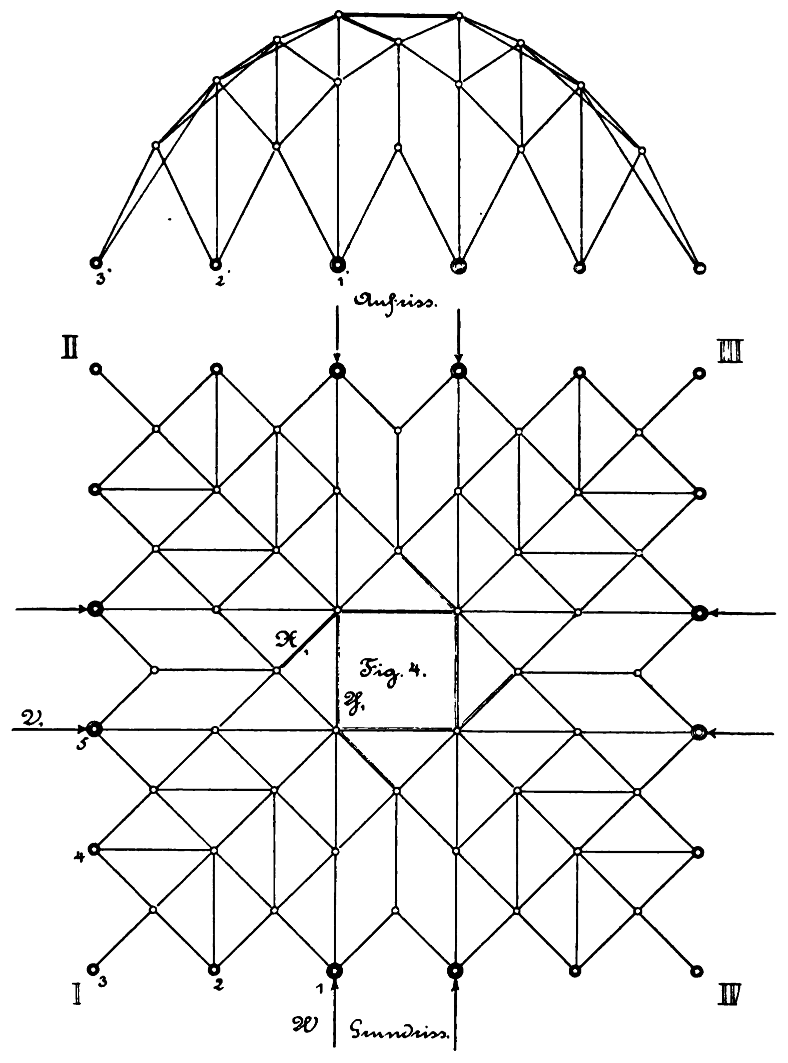
Fachwerk der Figur 2, dessen Symmetrieachse vierzählig ist, so ersieht man sofort, daß die Koeffizienten eine erweiterte zyklische Determinante (siehe S. 203) bilden. Es erscheinen vier in sich zyklische quadratische Matrizes der Elemente a_1 bis a_4, b_1 bis b_4, c_1 bis c_4 und d_1 bis d_4. Die Berechnung der Gleichungen ist umständlich, wenn nicht gerade, wie in diesem Beispiele, der


Fig. 2.

Grad der quadratischen Matrix 4 ist. Bisher hatten wir nur eine n-zählige Symmetrieachse, die man bei ebenen Gebilden auch durch ein Symmetriezentrum ersetzen kann.

2. Gehen wir einen Schritt weiter, so kommen wir zu den Drehungsgruppen mit einer n-zähligen Symmetrieachse und n zweizähligen, zur ersten senkrechten, Nebenachsen, den sogenannten Dieder-Gruppen. Diese enthalten $2n$ Drehungen.

entsprechend, und ist die Zahl der Ersatzstäbe ebenso groß wie die Zahl der Deckoperationen der Symmetriegruppe, dann



sind diese Fälle mit den schon behandelten identisch. Ist die Zahl der Ersatzstäbe aber größer, so kann im Vergleich zu den obenangeführten entsprechenden Beispielen Vereinfachung

in der Ausrechnung der Determinanten entstehen dadurch, daß Elemente von vornherein 0 sind.

Die Berechnung der X und Y wird ebenso, wie oben, durchgeführt. Als Beispiel sei ein räumliches Fachwerk gewählt, welches vom Verfasser für den neuen botanischen Garten zu Dahlem im Jahre 1901 entworfen und berechnet ist (siehe Fig. 4). Auf die Gesichtspunkte, welche zur Wahl des Systemes geführt haben, soll hier nicht weiter eingegangen werden. Die Kuppel überdeckt einen quadratischen Raum von 20 m Seitenlänge. Die Punkte 2, 3, 4 in den vier Quadranten sind feste Gelenke, die Punkte 1 und 5 Führungen in horizontalen Geraden, senkrecht zu den Seiten des Quadrats. Die sämtlichen Knotenpunkte liegen auf zwei sich durchdringenden Zylinderflächen.

Denkt man sich die Stäbe X_1 bis X_4 und Y_1 bis Y_4 beseitigt und dafür die Auflager bei 1 und 5 in feste Gelenke verwandelt, so entsteht ein starres Ersatzsystem, welches durch schrittweise Zerlegung einer Kraft nach drei Richtungen berechnet werden kann. Die Auflagerkräfte V_1 und W_1 bei 1 und 5 sind a und b infolge $X_1 = 1$, $-e$ und f infolge $Y_1 = 1$. Die Nennerdeterminante der X und Y ist auf Seite 204 dargestellt, umgeformt und entwickelt.

Um eine geschlossene Form für die X und Y zu erhalten, mit deren Hilfe sie sofort für allerlei Belastungen angegeben werden können, werden die Nennerdeterminanten bestimmt. Der Rechnungsgang schließt sich also dem auf Seite 203 dargestellten an.

Über die Abscheidung von Silber aus Schwefelsilber bei Gegenwart von Quecksilber.

Von

F. Willy Hinrichsen und Tosio Watanabe, Aachen.

(Mit 3 Figuren.)

Unter den mannigfachen Verfahren zur Gewinnung des Silbers aus seinen Erzen spielt zumal in Amerika das Amalgamationsverfahren eine besonders große Rolle. Die feingepulverten Erze werden mit Wasser und Kochsalz angerührt und innig vermischt, sodann wird ein Gemisch von Ferri- und Cuprisalzen (Patio-Prozeß) bzw. Cuprosalz (Kröhnke-Prozeß) sowie Quecksilber hinzugegeben und die ganze Masse längere Zeit gut durchgerührt, etwa von Maultieren durchgetreten. Es scheidet sich dann Silber ab, welches mit dem Quecksilber ein Amalgam bildet und aus diesem durch Abdestillieren des Quecksilbers gewonnen werden kann. Da die nach ihrem Entdecker Kröhnke genannte Methode theoretisch noch durchaus der Aufklärung bedarf, unternahmen wir es einer dem einen von uns von Herrn Geheimrat W. Borchers gegebenen Anregung folgend einige Versuche in dieser Richtung anzustellen. Im folgenden seien die ersten Ergebnisse dieser Untersuchung mitgeteilt, da sie vielleicht geeignet sein dürften, einige Fingerzeige für ein späteres eingehenderes Studium der Theorie des Kröhnke-Prozesses zu liefern.

Nach Kröhnke[1]) hat man bei dieser Arbeitsweise zwei

1) Methode zur Entsilberung von Erzen. Stuttgart, Enke, 1900, S. 22 ff. Vgl. Hollemann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Leipzig, 2. Aufl., 1903, S. 311.

verschiedene Faktoren zu unterscheiden: einmal die chemische Umsetzung zwischen den Erzen und dem Kupferchlorid bzw. -chlorür, andererseits die galvanische Einwirkung der Metalle selbst oder ihrer Amalgame auf das Schwefelsilber. Was den ersten Punkt betrifft, so ist wahrscheinlich folgender Vorgang anzunehmen: das Kupferchlorid setzt sich mit dem Schwefelsilber unter Abscheidung von Schwefel um im Sinne der Gleichung:

$$2\,CuCl_2 + Ag_2S = Cu_2Cl_2 + 2\,AgCl + S.$$

Das Kupferchlorür vermag sodann, da es sich glatt in der Kochsalzlösung auflöst, noch ein weiteres Molekül Schwefelsilber zu entschwefeln, indem es selbst dabei in Kupfersulfür übergeht nach der Formel:

$$Cu_2Cl_2 + Ag_2S = Cu_2S + 2\,AgCl.$$

Das Chlorsilber geht in Lösung und gibt infolge der galvanischen Einwirkung der freien Metalle oder der Amalgame metallisches Silber, welches sich im überschüssigen Quecksilber löst. In bezug auf die „galvanische Wirkung" steht das Zink dem Kupfer nach, trotzdem es in der Spannungsreihe weiter vom Silber entfernt steht als letzteres, hauptsächlich wohl aus dem Grunde, weil das entstehende Zinkchlorid das Schwefelsilber nicht in Chlorsilber überzuführen vermag. Auch das Quecksilber besitzt nach Kröhnke schon die Fähigkeit Schwefelsilber unter Abscheidung von metallischem Silber zu zersetzen, jedoch nur in sehr geringem Maße entsprechend seiner Stellung in der Spannungsreihe. Seine Wirksamkeit ist also in erster Linie auf sein Lösungsvermögen für das Silber zurückzuführen.

Bemerkenswert ist, daß weder die „galvanische Einwirkung" noch die Umsetzung mit Kupferchlorür für sich genügt, um eine vollständige Ausnutzung der Erze zu ermöglichen. Erst beide Wirkungen zusammen geben befriedigende Resultate.

Wie aus diesen kurzen Bemerkungen zur Genüge hervorgehen dürfte, bedarf die Theorie des Kröhnke-Prozesses noch

sehr der Durcharbeitung. Vor allem galt es, die Rolle, welche das Quecksilber bei dem Verfahren spielt, aufzuklären.

Um einen systematischen Überblick über die komplizierten Verhältnisse bei der Gewinnung des Silbers nach dem Amalgamationsverfahren zu gewinnen, erschien es am zweckmäßigsten, die möglichen Gleichgewichte in dem Systeme Schwefelsilber, Quecksilber, Kochsalz und Wasser auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse zu studieren. Daneben galt es, die elektromotorischen Kräfte, die bei den zu untersuchenden Reaktionen in das Spiel kommen, zu messen. Bei der Kürze der uns zur Verfügung stehenden Zeit mußten wir uns zunächst auf einige allgemeine orientierende Vorversuche beschränken, um vor allem die Richtung festzustellen, in welcher ein systematisches Weiterarbeiten besondere Aussicht auf Erfolg bot. Da die gewöhnlichen Silbererze wegen ihres Gehaltes an Arsen, Antimon usf. das Problem sehr komplizierten, wurden die im nachfolgenden beschriebenen Versuche mit künstlich dargestelltem reinen Schwefelsilber ausgeführt.

Die Messungen der elektromotorischen Kräfte wurden in dem hiesigen elektrometallurgischen Institute vorgenommen. Wir sind dem Direktor desselben, Herrn Geheimrat Borchers, sowie dem Direktor des anorganischen und elektrochemischen Laboratoriums, Herrn Geheimrat Classen, für die Überlassung der Mittel ihrer Institute zu Dank verpflichtet. Besonderen Dank schulden wir ferner Herrn Dr. Bornemann für seine freundliche Unterstützung des einen von uns (W.) bei der Messung der elektromotorischen Kräfte.

Um einen vollständigen Überblick über die Gleichgewichtsverhältnisse in dem oben erwähnten quaternären Systeme zu erlangen, galt es, zunächst die Löslichkeitsverhältnisse in den einfacheren Kombinationen der vier Komponenten zu studieren. Wir beschäftigen uns daher zuerst mit den binären Gemischen, den Systemen aus zwei Komponenten. Hier kamen folgende Fälle in Betracht: 1. Schwefelsilber-Wasser. 2. Schwefelsilber-Chlornatrium. 3. Schwefelsilber-Quecksilber. 4. Quecksilber-Wasser. 5. Quecksilber-Chlornatrium. 6. Chlornatrium-Wasser.

Die Löslichkeit von Quecksilber wie auch von Schwefelsilber in Wasser ist praktisch gleich Null, mit festem Chlornatrium setzen sich beide Substanzen praktisch ebenfalls nicht um. Die Gleichgewichte zwischen Chlornatrium und Wasser sind durch die Löslichkeits- und Gefrierkurve festgelegt und bekannt. Es erübrigt daher nur, die Umsetzung zwischen Schwefelsilber und Quecksilber zu untersuchen. Und zwar handelt es sich darum, den Einfluß zu studieren, welchen 1. die relativen Konzentrationen der beiden Komponenten, 2. die Temperatur und 3. die Zeit auf diese Reaktion ausüben.

Die Versuche wurden in einem großen Schüttelthermostaten[1]) ausgeführt. Derselbe bestand aus einem rechtwinklig gebauten Kasten aus Kupferblech, dessen quadratische Grundfläche eine Seitenlänge von 35 cm besaß. In der Mitte des Gefäßes war eine horizontale starke Messingachse eingelassen, welche den zur Aufnahme der Schüttelflaschen bestimmten Blechrahmen trug. Zu diesem Zwecke waren an der unteren inneren Seite des Rahmens Einfassungen angebracht, in welche der Fuß der Schüttelflaschen gerade hineinpaßte, während an der oberen inneren Seite mit Hilfe von Schraubenführung bewegliche Kappen aus Messing sich befanden, welche in ihrer Größe den Gummistopfen der Schüttelflaschen entsprachen. Auf diese Weise konnten die Flaschen nach dem Einfüllen durch Anziehen der Schrauben festgeklemmt werden. An der Achse war ferner ein Schwungrad angebracht, welches mit einem am oberen Rande des Thermostaten in geeigneter Weise befestigten Triebrade durch eine Schnur verbunden war. Die ganze Schüttelvorrichtung, die also gleichzeitig als Rührer diente, wurde durch einen Heinricischen Heißluftmotor angetrieben. In den Thermostaten wurde ferner von oben ein horizontales Blech mit umgebogenem Rande hineingehängt, welches mit Löchern versehen war, um die Zirkulation des Wassers in dem Apparate nicht zu stören Diese Vorrichtung diente dazu, falls

---

1) Vgl. Hinrichsen und Sachsel, Zeitschr. f. physikal. Chem., **50**, 91; 1904.

erforderlich, die Flaschen nach dem Schütteln noch einige Zeit bei der betreffenden Temperatur stehen zu lassen, um ein besseres Absetzen des Bodenkörpers zu bewirken. Dies war z. B. der Fall bei den später zu beschreibenden Versuchen zur Bestimmung der Löslichkeit von Schwefelsilber in Kochsalzlösung. Es wurde dann nach einigem Stehen der beim Schütteln verwandte Gummistopfen durch einen ähnlichen, aber doppelt durchbohrten ersetzt. Durch die eine Öffnung war ein kurzes, rechtwinklig gebogenes Glasrohr gesteckt, durch die andere ein ebenfalls rechtwinkliges, unten erweitertes Rohr, welches bis nahe zum Boden des Gefäßes reichte. In der Erweiterung war etwas Glaswolle enthalten, die als Filter diente. Mit Hilfe eines an das kurze Glasrohr angelegten Gummiballgebläses konnte man etwas von der klaren Flüssigkeit durch das Filter in z. B. ein Wägegläschen pressen und dann analysieren (vgl. Fig. 1). Zum Konstanterhalten der Temperatur im Thermostaten diente ein Ostwaldscher Toluol-Thermoregulator von geeigneter Form.

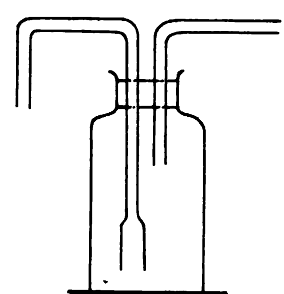


Fig. 1.

Bei den Versuchen über die Umsetzung zwischen Schwefelsilber und Quecksilber gelangten 11,5 g Quecksilber und 1 g Schwefelsilber zur Anwendung. Die Quecksilbermenge war auch in allen späteren Versuchen stets die gleiche. Nachdem bei 15° 19 Stunden geschüttelt war, wurde das Quecksilber durch Schlämmen mit Wasser und nachheriges Trocknen von dem unveränderten Schwefelsilber getrennt[1]) und das entstandene Amalgam von dem überschüssigen Quecksilber durch Hindurchpressen durch Leder geschieden. Das feste Silberamalgam blieb hierbei zurück. Der Silbergehalt des Amalgames beträgt etwa 20%. Es ergab sich

1) Bei den späteren Versuchen mit Salzlösungen mußte naturgemäß erst längere Zeit ausgewaschen werden, um das Amalgam von der noch anhaftenden Lösung vollständig zu befreien.

eine Menge von 0,4866 g Amalgam. Danach vermag also bereits Quecksilber allein merkliche Mengen Silber aus dem Sulfide abzuscheiden. Der gefundenen Amalgammenge entspricht etwa ein Gehalt von 0,09 g Ag. Bei einem zweiten Versuche, bei welchem das Schütteln nur 12 Stunden fortgesetzt wurde, ergaben sich bei Zimmertemperatur 0,0756 g Ag. Die Zeitdauer des Schüttelns vermehrt danach die Ausbeute in wachsendem Maße. Über den Einfluß der Temperatur suchten wir uns durch einen bei 40° angestellten Versuch zu orientieren. Hierbei fanden wir nach etwas über siebenstündigem Schütteln (auf längere Zeit konnten wir den Thermostaten nicht konstant halten, da der Versuch über Nacht unterbrochen werden mußte), 0,0702 g Silber, also annähernd die gleiche Menge wie bei 15°, die Temperatursteigerung scheint also nur von geringem Einfluß auf die umgesetzte Menge Schwefelsilber zu sein.

Wendet man statt Quecksilber Zinkamalgam an, so erhält man beim Schütteln mit Schwefelsilber bei 40° eine zähe Masse, indem anscheinend vollständige Vermischung der Komponenten eintritt.

Von ternären Systemen waren die folgenden drei zu untersuchen: I. Quecksilber-Kochsalz-Wasser, II. Schwefelsilber-Kochsalz-Wasser und III. Quecksilber-Schwefelsilber-Wasser. Das vierte mögliche System mit drei Komponenten: Quecksilber-Schwefelsilber-Chlornatrium fiel fort, da eine Beeinflussung des Gleichgewichtes zwischen Quecksilber und Schwefelsilber durch festes Kochsalz nicht zu erwarten war.

Die Einwirkung von gesättigter Chlornatriumlösung auf Quecksilber ergab weder beim Schütteln bei Zimmertemperatur noch bei längerem Kochen am Rückflußkühler merkliche Mengen von Kalomel. Auch bei dem zweiten Falle, der Behandlung von Schwefelsilber mit Chlornatriumlösung war vorauszusehen, daß eine Umsetzung unter Bildung von Chlorsilber, das in der überschüssigen Salzlösung gelöst bleiben würde, nur in geringem Betrage statthaben könne, da infolge der Kleinheit des Löslichkeitsproduktes von Schwefelsilber sogleich wieder die umgekehrte Reaktion, Bildung von Schwefelsilber aus Chlorsilber

und Schwefelnatrium, eintreten würde. Infolgedessen suchten wir zunächst festzustellen, ob auf Zusatz von Schwefelsilber überhaupt eine Änderung der Leitfähigkeit der Chlornatriumlösung nachweisbar sei. Zu diesem Zwecke wurde die Leitfähigkeit einer Kochsalzlösung, welche 264 g NaCl im Liter enthielt, ohne und mit Zusatz von Schwefelsilber gemessen. Die Methode war die von Kohlrausch angegebene, als Elektroden dienten platinierte Platinbleche nach Arrhenius. Die Kapazität des Widerstandsgefäßes wurde mittels Chlorkaliumlösung von bekanntem Gehalte ermittelt. Weder bei 17,3° noch bei 45,5° ließ sich eine Beeinflussung des an sich sehr hohen Wertes des Leitvermögens konstatieren. Dagegen ließ sich in 20-prozentiger Chlornatriumlösung nach dem Filtrieren mit Schwefelammonium eine kleine Menge Schwefelsilber ausfällen. Es hatte demnach die Bildung von Chlorsilber in sehr geringem Betrage stattgefunden, das in der Kochsalzlösung gelöst blieb und dann infolge der Vermehrung der Schwefelionen beim Versetzen mit $(NH_4)_2S$ niedergeschlagen wurde.

Zu der Untersuchung des Falles III. (Quecksilber-Schwefelsilber-Wasser) wurden zu der gewöhnlichen Menge Hg (11,5 g) 0,5 g Ag_2S und 40 ccm Wasser gegeben und geschüttelt. Nach zwölfstündiger Einwirkung bei Zimmertemperatur bzw. siebenstündigem Schütteln bei 40° ergaben sich nur 0,0162 g bzw. 0,0462 g Ag, während unter den nämlichen Bedingungen, wie bereits erwähnt, ohne Zusatz von Wasser 0,0756 bzw. 0,0702 g Ag erhalten wurden. Die Gegenwart von Wasser wirkt also anscheinend der Umsetzung zwischen Quecksilber und Schwefelsilber entgegen. Auf eine Erklärung dieses merkwürdigen Befundes wird später eingegangen werden. Bemerkenswert ist ferner, daß in diesem Falle die Erhöhung der Temperatur eine beträchtliche Verbesserung der Ausbeute mit sich bringt.

Bei Anwendung von Zinkamalgam an Stelle von Quecksilber wurde unter Zusatz von Wasser unter den gleichen Bedingungen keine Bildung von Silberamalgam beobachtet.

Wir gehen nunmehr zu dem eigentlichen Zwecke der vorliegenden Untersuchung, der Einwirkung von Kochsalz-

lösung auf Gemische von Quecksilber und Schwefelsilber, über. Auch bei diesen Versuchen wurden wieder je 11,5 g Hg, 40 ccm der betreffenden Lösung und 0,5 g Ag_2S angewandt. Die Temperatur betrug wieder 14° (Zimmertemperatur) bzw. 40°. Die Resultate seien in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt (vgl. Fig. 2):

Gewichtsprozente NaCl	bei 14°	bei 40°
0	0,0162 g Ag	0,0402 g Ag
6	0,0700 „	0,1642 „
10	0,0867 „	0,1695 „
20	0,1172 „	0,1785 „
26	0,1377 „	0,1657 (?) „

Der letzte Wert ist unsicher. Aus den Zahlen geht deutlich hervor, daß die Umsetzung durch steigenden Chlor-

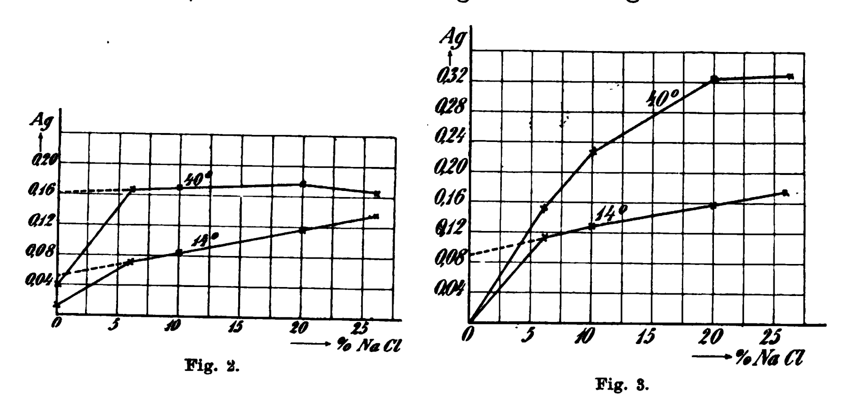


Fig. 2.

Fig. 3.

natriumgehalt der Lösung in wachsendem Maße begünstigt wird. Ebenso erhöht Steigerung der Temperatur die Ausbeute.

Um die „galvanische Einwirkung“ des Zinks auf Schwefelsilber zu prüfen, wurde folgender Versuch, der von Kröhnke[1]) angegeben ist, nachgeprüft. Ein Silberblech wird durch kurzes Eintauchen in warme Schwefelammoniumlösung oberflächlich

1) l. c., S. 25.

mit Schwefelsilber überzogen und in Kochsalzlösung mit einem Zinkstab kurz geschlossen. Hierbei tritt momentan Abscheidung von metallischem Silber auf dem Zinkstabe ein, während sich gleichzeitig Schwefelzink bildet. Nach diesem Vorversuche wurden die oben beschriebenen Versuche in vollständig analoger Weise wiederholt, indem dem Quecksilber 1 g Zinkamalgam mit einem Gehalt von 14 % Zn zugesetzt wurde. Die Versuchstemperaturen waren 15° und 40°. Die Resultate finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt (vgl. Fig. 3):

Gewichtsprozente NaCl:	bei 15°:	bei 40°:
0	0	0
6	0,1136 g Ag	0,1548 g Ag
10	0,1283 „	0,2282 „
20	0,1542 „	0,3224 „
26	0,1742 „	0,3230 „

Auch bei Verwendung von Zinkamalgam wird also die Ausbeute durch größeren Kochsalzgehalt der angewandten Lösung, sowie durch Steigerung der Temperatur merklich verbessert. Ein Vergleich mit den bei Anwendung von reinem Quecksilber erhaltenen Zahlen lehrt ferner, daß die Umsetzung bei Gegenwart von Zink, d. h. unter dessen „galvanischer Einwirkung“ zu einem höheren Betrage stattfindet, indem bei Zimmertemperatur alle mit Amalgam erhaltenen Werte höher liegen als die mit Quecksilber gefundenen, während bei 40° ein Ansteigen der Werte zu gunsten des Zinkamalgames erst bei höheren Chlornatriumkonzentrationen eintritt.

Die Analyse des zinkhaltigen Silberamalgames bot einige Schwierigkeiten. Während das reine Silberamalgam einfach in der Weise sich analysieren ließ, daß das Quecksilber abdestilliert wurde, wobei das Silber zurückblieb, mußte bei Gegenwart von Zink die Legierung erst dem Kupellationsprozeß unterworfen werden. Zu diesem Zwecke wurde das Amalgam mit Blei im Muffelofen verschmolzen, wobei auf 2 g der Legierung etwa 30 g Pb und 0,5 g Borax verwandt wurden, und das

Blei in bekannter Weise abgetrieben. Das Silber blieb dann in reinem Zustande zurück.

In reinem Wasser wirkt Zinkamalgam auf Schwefelsilber nicht merklich ein, da sofort Zersetzung unter Abscheidung von Zinkhydroxyd eintritt.

Die Spannung zwischen Zink und Schwefelsilber beträgt in 20-prozentiger Chlornatriumlösung bei Zimmertemperatur 0,965 Volt. Die des Eisens gegen Schwefelsilber ist unter gleichen Bedingungen kleiner: 0,36 bis 0,44 Volt. Dementsprechend wurde bei dem Ersatze des Zinks durch Eisen bei der gleichen Versuchsanordnung, wie vorher beschrieben, aus Schwefelsilber kein Silber abgeschieden. Auch gegen die natürlichen Silbersulfiderze zeigt Zink in 20-prozentiger Kochsalzlösung hohe elektromotorische Kräfte: gegen natürliches Schwefelsilber 0,94 Volt und gegen arsenhaltiges Erz 0,90 Volt. Über die zu diesen Messungen benutzten Apparate wird an anderer Stelle berichtet werden.

Um zu entscheiden, ob die Nichtwirksamkeit des Eisens möglicherweise von der Natur des angewandten Elektrolyten (NaCl) abhänge, wurden noch einige Versuche mit anderen Lösungen angestellt, und zwar wurden verwandt Schwefelsäure von 0,1 %, Ferrosulfatlösung von 0,2 % und Cyankaliumlösung von 0,02 %. Die Versuchstemperatur betrug 18°, die Dauer des Schüttelns 9 Stunden und 40 Minuten. Folgende Resultate wurden erhalten:

Lösung:	ohne Eisen:	mit Eisen:
H_2SO_4	0,0260 g Ag	0,1452 g Ag
$FeSO_4$	0,0120 „	0,0243 „
KCN	0,0542 „	0,1465 „

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, begünstigt Eisen die Umsetzung zwischen Quecksilber und Schwefelsilber bei Gegenwart von Schwefelsäure und Cyankalium in hohem Maße, und es fragt sich nun, worauf das abweichende Verhalten der Kochsalzlösung beruht. Eine Andeutung für eine Erklärungsmöglichkeit zeigte sich, als reines Quecksilber für sich mit

Chlornatrium- bzw. Cyankaliumlösung in einem Reagensglase geschüttelt wurde. Während im Falle der Kochsalzlösung das Quecksilber in eine große Anzahl kleiner Kügelchen zerfiel, bildete es unter der Cyankaliumlösung eine zusammenhängende glatte Fläche, ohne sich im geringsten zu zerteilen. Daraus folgt, daß die Umsetzung zwischen Schwefelsilber und Quecksilber außer von der chemischen und galvanischen Einwirkung der hinzugesetzten Substanzen auch noch von dem Verhältnis der Oberflächenspannungen, d. h. von der Art der Berührung, also von rein mechanischen Bedingungen abhängt. Denn im Falle der Chlornatriumlösung wird, wie durch das Zerfallen des Quecksilbers in einzelne Kügelchen sich ergibt, in erster Linie die Kohäsion des Quecksilbers wirksam, die Berührung mit dem Schwefelsilber daher weniger innig sein als im Falle des Cyankaliums. Durch diese Betrachtungsweise findet auch die vorher erwähnte merkwürdige Tatsache ihre Erklärung, daß die Umsetzung zwischen Schwefelsilber und Quecksilber bei Gegenwart von Wasser nur zu einem viel geringeren Betrage vor sich geht als ohne Wasserzusatz. Auch hierbei wirkt das Wasser in der Weise, daß es die innige Berührung zwischen den beiden Komponenten aufhebt.

Für diese Anschauung scheint auch noch folgende Beobachtung zu sprechen: Die Kohäsion des Quecksilbers wird durch Zusatz von Zink vermindert. Läßt man daher unter Kochsalzlösungen Zinkamalgame verschiedener Konzentration auf Schwefelsilber reagieren, so ist vorauszusehen, daß die Ausbeute an Silber mit steigendem Zinkgehalte wachsen muß, da mit zunehmender Zinkkonzentration die Tendenz des Quecksilbers, in einzelne Kügelchen zu zerfallen, abnehmen muß. In der Tat zeigte sich, daß bei 18° und fünfstündigem Schütteln unter Anwendung gleicher Mengen wie in den früheren Versuchen bei einem Zinkgehalt von 2,5 mg noch kein Silber nachweisbar war, während bei Zusatz von 5 mg Zink zu dem Quecksilber unter gleichen Umständen 0,0467 g Ag erhalten wurden.

Auch die Vermehrung der angewandten Quecksilbermenge wirkt in gleichem Sinne, indem auch hierdurch die Berührungs-

fläche vergrößert wird. So ergab sich unter 20-prozentiger Kochsalzlösung bei 18,2° nach vierstündigem Schütteln mit 11,5 g Hg 0,0794 g Ag, mit der doppelten Menge Hg: 0,0837 g Ag.

Um den Einfluß der Konzentration des Cyankaliums auf die Entsilberung des Schwefelsilbers durch Eisen zu studieren, wurde bei 18° vier Stunden lang geschüttelt: Es ergaben sich folgende Zahlen:

Gewichtsprozente KCN:	0,02%	0,04	0,2%
gef. Silber:	0,0602 g	0,0813 g	0,3479 g

Auch hier ist also die Menge abgeschiedenen Silbers der Konzentration des Cyankaliums proportional. Dagegen ist die Spannung zwischen Eisen und Schwefelsilber in 0,2-prozentiger Cyankaliumlösung nur sehr klein: je nach der Oberflächenbeschaffenheit der angewandten Eisenplatte schwankten die Werte von 0,01 bis zu 0,16 Volt. Die Kleinheit dieser elektromotorischen Kräfte deutet darauf hin, daß bei diesem System die „galvanische Einwirkung" des Eisens nicht sehr in Betracht kommt. Die Wirkung des Metallbleches dürfte in erster Linie auf die mechanische Durchmischung der Komponenten beim Schütteln zurückzuführen sein. In der Tat ließ sich fast das gleiche Resultat erzielen, wenn man das Eisen durch ein gleich großes Glasplättchen ersetzte. So ergab sich unter Chlornatriumlösung mit Eisenblech: 0,0962 g Ag, mit Eisen in Form von Blumendraht 0,1140 g Ag, endlich mit einem Glasplättchen unter denselben Bedingungen 0,1084 g Ag. In einer anderen Versuchsreihe mit 0,2-prozentiger Cyankaliumlösung wurde gefunden: mit Eisen 0,2940 g Ag, mit Glas 0,3396 g Ag

Es wurden ferner noch eine Anzahl weiterer Versuche mit Zink in Cyankaliumlösung, mit Kupfer u. a. ausgeführt. Jedoch sind die diesbezüglichen Untersuchungen noch nicht abgerundet genug, um hier schon mitgeteilt zu werden. Wir hoffen später an anderer Stelle darauf zurückkommen zu können.

Es seien deshalb nur noch die wesentlichsten Ergebnisse

unserer vorläufigen Untersuchung in aller Kürze zusammengefaßt:

1. Die aus Schwefelsilber durch Quecksilber bei Gegenwart von Kochsalzlösung abgeschiedene Menge Silber ist proportional der Konzentration des Chlornatriums und der Temperatur. Sie wächst ferner mit Steigerung der Quecksilbermenge.

2. Die Ausbeute wird bedeutend verbessert durch Zusatz von Zink, während Eisen in Kochsalzlösung unwirksam ist. Die Verhältnisse liegen umgekehrt bei Verwendung von Cyankaliumlösung.

3. Außer der chemischen und galvanischen Einwirkung scheint die Oberflächenspannung und im Zusammenhange damit die rein mechanische Seite des Problems, die Größe der Berührungsfläche und die Gelegenheit zu inniger Berührung, eine wesentliche Rolle zu spielen.

Aussichten auf Vereinfachung des Kupferhüttenbetriebes.

Von

W. Borchers, Aachen.

(Mit 2 Figuren.)

Wo ein Verschmelzen der Kupfererze überhaupt einen wirtschaftlichen Erfolg ermöglicht, arbeitet man überall übereinstimmend aus bekannten Gründen zunächst nach folgenden Grundsätzen:

1. Erzrösten.
2. Rohsteinschmelzen.

Gestattet es die Natur der Erze, so werden diese beiden Arbeiten zu einem oxydierenden Verschmelzen bzw. Verblasen (Kiessteinschmelzen, Pyritic Smelting) vereinigt.

In dem Rohsteine denkt man sich das Kupfer schon als Cu_2S neben FeS und zahlreichen anderen Sulfiden enthalten. Sein Kupfergehalt schwankt zwischen 20 und 40 %.

Nun folgen

3. Rohsteinrösten.
4. Konzentrationssteinschmelzen.

Auch diese Arbeiten werden vielfach in einem oxydierenden Verschmelzen (Verblasen) vereinigt. Nur vereinzelt (Wales) wiederholt man Rösten und Steinschmelzen.

Der Spurstein, mit Kupfergehalten von 72 bis 79 %, nähert sich in seiner Zusammensetzung dem Cu_2S.

Diesen Anreicherungsarbeiten des Kupfers in seinem Sulfid folgen nun die

Rohmetallarbeiten,

in deren Ausführung sich nun sehr voneinander abweichende Wege entwickelt haben.

Der silberreiche Mansfelder Stein wird sulfatisierend auf ein aus CuO und Ag_2SO_4 bestehendes Produkt geröstet (5), welches nach Auslaugen des Ag_2SO_4 in Flammöfen reduzierend verschmolzen (6) wird.

Edelmetallärmerer oder von Edelmetallen freier Stein wird selten auf Oxyd verröstet, um dann oxydierend verschmolzen zu werden (Röstreduktionsarbeit).

In den meisten Kupferhütten verschmilzt man den Stein oxydierend entweder in Flammöfen oder in Konvertern,

5. Röstreaktionsschmelzen,

so daß sich die entstehenden Oxyde mit den noch unzersetzten Sulfiden zu Metall und Schwefeldioxyd umsetzen.

(Roh- oder Schwarzkupfer.)

Für die nun folgende

Feinkupfergewinnung

wendet man bei Edelmetallgehalten fast allgemein die

6. Elektrolyse

an; in anderen Fällen das

(6.) Raffinationsschmelzen,

bestehend aus einem oxydierenden Schmelzen, mit einem mehr oder weniger Cu_2O enthaltenden sonst reinen Kupfer, dem Garkupfer, und einem reduzierenden Verschmelzen zur Entfernung des Kupferoxyduls unter Erzeugung eines hämmerbaren reinen Metalles, des hammergaren Kupfers oder Raffinades.

An diese Schmelzarbeiten schließt sich aber nun ein ganzer Anhang von Nacharbeiten zur Bewältigung der metallreicheren Schmelzabfälle (Schlacken-, Kupferkrätzen), Konden-

sationsprodukte (Flugstaub) und Ofenbruch, für welche auf größeren Werken besondere Hütten tätig sein müssen. Der Umfang dieser Arbeiten richtet sich natürlich ganz nach der Natur und Menge der in den verarbeiteten Erzen neben Kupfer anwesenden Metalle und Metallverbindungen. Als ein weiterer Übelstand kommt hinzu, daß weder die Abgase der Flammöfen noch die Abgase der Konverter bisher mit Erfolg unschädlich oder gar nutzbar gemacht werden konnten.

Größere Versuchsreihen, welche im Institute für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie während der letzten Jahre zur Ausführung gebracht werden konnten, stellen uns nun Betriebsvereinfachungen in Aussicht, deren ökonomische Ergebnisse glücklicherweise die technische Durchführung nicht nur im Interesse der Kupferindustrie, sondern auch im Interesse der Arbeiter und der Nachbarschaft der Kupferhütten wirksam unterstützen.

Die erste dieser Versuchsreihen, ausgeführt von meinem damaligen Assistenten, jetzigen Ingenieur der Gewerkschaft Klingenthal-Graslitzer Kupferbergbau,

Herrn Hütteningenieur Paul Brandt,

hat das Verhalten der verschiedenen Arten von

Kupferstein beim Verblasen mittels mit Sauerstoff angereicherter Luft

klargestellt.

Einige Folgerungen aus der Anwendung an Sauerstoff reicherer, also an Stickstoff ärmerer Gasgemenge gegenüber der atmosphärischen Luft ergeben sich ja ohne weiteres durch Rechnung:

höhere Verbrennungstemperatur, somit größere Reaktionsgeschwindigkeit;

geringeres Abgasvolumen;

höhere Konzentration der Abgase an SO_2.

Hierin liegt allerdings noch nicht ohne weiteres der Erfolg, welcher für den Hüttenmann maßgebend ist, seine Arbeitsweise zu ändern. Die Versuche gaben uns aber mehr, als von vornherein zu erwarten war.

Nach mehreren vergeblichen Bemühungen, das Reaktionsschmelzen in dem ursprünglich für das metallurgische Institut gebauten Versuchskonverter (Borchers, Das neue Institut für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie an der Königlichen Technischen Hochschule zu Aachen, W. Knapp, Halle a. S. 1903, 32) durchzuführen, ließ ich einen gleichzeitig als Flammofen verwendbaren Konverter bauen, indem ein von Charlier (Metallurgie 1904, 1, 182) angegebener Ofen mit Winddüsen und deren Zuleitungen versehen wurde. Dieser Konverter bildet einen horizontal gelagerten Zylinder, welcher in einem seiner Böden eine zentrale Öffnung besitzt zur Einführung eines kräftigen Gasgebläsebrenners. Von hier aus läßt sich nun, wie die inzwischen ausgeführten Versuche erwiesen haben, die Konverterauskleidung in wenigen Stunden auf deutliche Rotglut erhitzen. Durch einen Trichteraufsatz wird der Konverter dann mit dem zu verblasenden Material nebst Zuschlägen beschickt. Dasselbe schmilzt dann unter fortgesetztem Heizen mittels der Gasgebläseflamme ein, so daß nun durch eine kurze Drehung des Konverters die in horizontaler Reihe in dem Konverterzylinder angeordneten Winddüsen unter gleichzeitigem Beginn des Anblasens unter das Niveau der Schmelze gesenkt werden können. Zur gleichmäßigen Mischung der Luft mit Sauerstoff hatte ich in die Windleitung ein Körtingsches Dampfstrahlgebläse eingefügt. In die sonst zum Einblasen von Dampf bestimmte und durch einen Konusverschluß regulierbare Düse wurde von einer Sauerstoffbombe Sauerstoff zugeführt, während die beiden anderen Ein- und Austrittsöffnungen für Gase in die Windleitung eingeschaltet waren. Es ließ sich auf diese Weise der Sauerstoffgehalt der Luft regeln. Als Ausgangsmaterial diente für die ersten Versuche Kupferrohstein von Oker. Zur Fortsetzung der Versuche, besonders mit Rücksicht auf das Verhalten des Silbers bei silberreichem Kupferstein, waren uns noch einige Posten Kupferstein von der Mansfelder Gewerkschaft zur Verfügung gestellt worden.

Schon die ersten Versuche ergaben, daß nur eine ganz

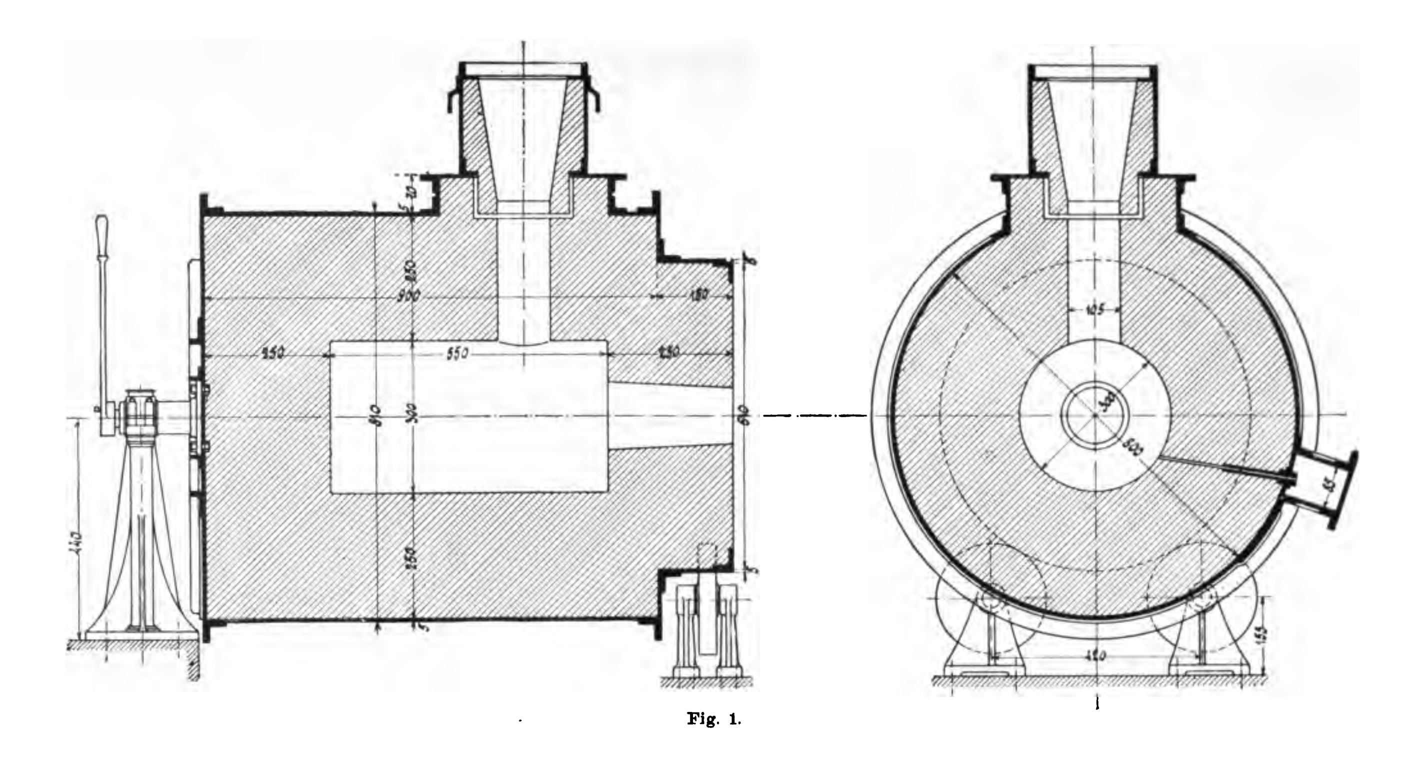


Fig. 1.

schwache Anreicherung der Luft, nämlich auf nur 25 bis 28 % Sauerstoff, ausreichte, alle für diesen Betrieb praktisch überhaupt möglichen Vorteile zu sichern. Einschließlich der oben als naturnotwendige Folgen der Sauerstoffanreicherung des Gebläsewindes erwähnten Ergebnisse war die Summe des Erreichten:

1. Erhöhung der Reaktionstemperatur um 100 bis 200° gegenüber der Arbeit mit normaler Luft.
2. Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in dem Maße, daß die Verblasezeit auf $^2/_3$ bis $^1/_2$ derjenigen mit normal zusammengesetzter Luft abgekürzt wurde.
3. Verringerung des Abgasvolumens, bzw. Erhöhung der Konzentration des Schwefeldioxyds in demselben von 7 bis 12 % (bei normaler Luft), auf 14 bis 20 % (bei obigen Sauerstoffgehalten des Windes).
4. Schnelle Verschlackung während des Blasens in die Schmelze eingestreuten Sandes, der bei Anwendung normalen Windes sich fast unverändert eingesprengt in der Schlacke wiederfand.
5. Trotz höherer Temperatur des Konverterinhaltes geringere Abnutzung der Konverterauskleidung.
6. Der Sauerstoffverbrauch ist so gering, daß ohne Berechnung der erzielten Vorteile die Kosten von 1 kg Kupfer nicht mehr als um 0,01 M. erhöht werden.

Hieraus läßt sich nun wieder folgern, und zwar

aus 2, daß die Leistungsfähigkeit einer bestehenden Konverteranlage auf etwa das Doppelte gesteigert werden kann, bzw. daß neue Konverteranlagen kleiner entworfen werden können und geringere Anlagekosten erfordern werden;

aus 2 und 4, daß der Verlauf des Gesamtschmelzens so schnell vor sich geht, daß von einer gegebenen Masse basischen Materiales weniger als bei der Arbeit mit normaler Luft mit der Konverterauskleidung in Berührung kommt;

aus 1, 2, 4, 5, daß die Lebensdauer der Konverterauskleidung also wiederum die Leistungsfähigkeit einer Anlage erhöht, die Kosten von Anlage und Betrieb voraussichtlich noch weiter verringert werden können, wenn man entweder mit basischer Auskleidung arbeitet oder die Auskleidung, welches auch ihr chemischer Charakter sei, kühl hält, in

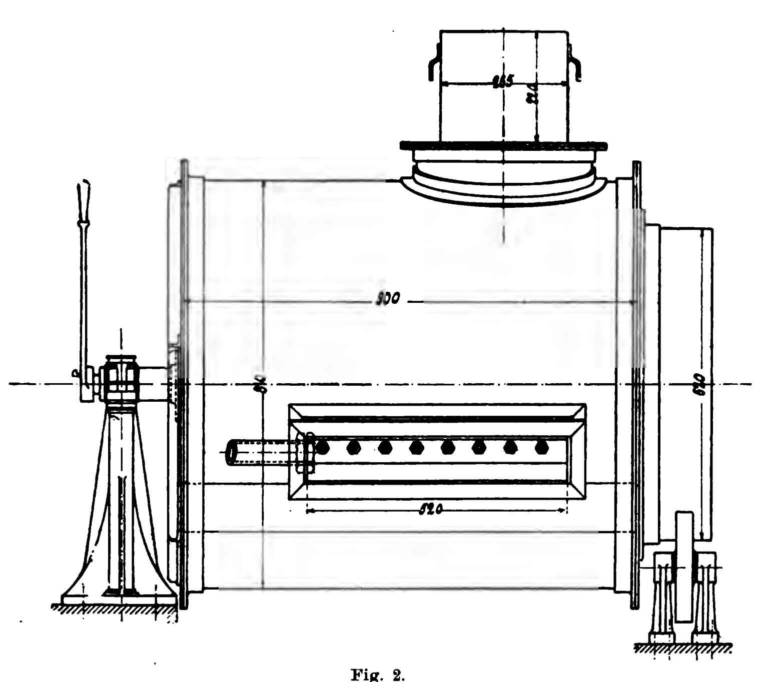


Fig. 2.

beiden Fällen aber den zur Bildung einer neutralen bzw. schwach basischen Schlacke erforderlichen Sand während des Verblasens zuschlägt;

aus 3, daß eine Verarbeitung der Konvertergichtgase auf Schwefelsäure ohne erhebliche Konstruktions- und Betriebsschwierigkeiten durchführbar wird. Gewiß würde ja die Konzentration der bei Verwendung von normaler Luft erhaltenen Abgase ausreichend

für den Schwefelsäurebetrieb sein, wenn der Zutritt von Luft bei den Konvertermündungen zu den Abgasen in einfacher Weise zu verhindern wäre; der Konverter muß aber während des Betriebes fast ständig gedreht werden, wodurch ein einigermaßen dichter Anschluß der Konvertermündung an die Abgasleitungen sehr erschwert wird.

Die Verluste an Silber stellen sich beim Verblasen von Rohstein auf Konzentrationsstein auch bei Sauerstoffgehalten von 28 % so niedrig, daß sie fast vernachlässigt werden können. Beim Verblasen des Spursteins auf Schwarzkupfer aber wachsen sie erheblich. Vielleicht würden dadurch die oben geschilderten Vorteile bei der Verarbeitung edelmetallreichen Steines größtenteils aufgewogen werden, wenn das Verblasen des Spursteines auf Schwarzkupfer unvermeidlich wäre; das ist aber nicht der Fall.

Als eine glückliche Ergänzung dieses Verfahrens hat sich die Möglichkeit der Durchführung der

Elektrolyse des Spursteines

ergeben, welche Herr

Dr. Ing. E. Günther

unter beratender Mitwirkung des Herrn

Hütteningenieur Faktor R. Franke-Eisleben

in meinem Laboratorium ausgearbeitet hat.

Die direkte elektrolytische Verarbeitung von Kupferstein ist ein altes Problem, welches trotz zahlreicher in kleinem und großem Maßstabe und mehrfach unter Aufwendung erheblicher Kosten unternommener Versuche bis zur Auffindung der diesem Verfahren zu grunde liegenden Bedingungen praktisch ungelöst geblieben war.

Die ersten Vorschläge, Kupferstein als Anode nach dem Vorbilde der Kupferraffination zu benutzen, rühren von André (DRP. Nr. 6048 vom 1. November 1877) her. Mit großen Anstrengungen wurden die Versuche nach einem in vielen Punkten mit demjenigen von André übereinstimmenden Verfahren von

Marchese (DRP. Nr. 22429 vom 2. Mai 1882) auf den Anlagen zu Casarza bei Sestri-Levante in Italien und zu Stolberg im Rheinlande zu Anfang der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts wieder aufgenommen; immer ohne Erfolg. Nähere Angaben über diese Versuche, die Einrichtungen, die Arbeitsweise und die schließlichen Mißerfolge enthalten: La Lumière Electrique 1884, 14, Hefte 40, 42, 44; Marchese, Traitement électrolytique des Mattes cuivreuses au Stolberg, Gênes 1885; Cohen in der Zeitschrift für Elektrochemie 1894, 1, 50. Besonders die letzte Arbeit berichtet eingehend über die Einzelheiten der erfolglos gebliebenen Anstrengungen, dieses für die gesamte Kupferindustrie so bedeutsame Problem zu lösen.

Wenn, was schon bei den Stolberger Versuchen festgestellt wurde, bei der Elektrolyse der früher angewandten Kupfersteinsorten in saurem Kupfersulfat durch die Mitwirkung von Ferrisulfat bzw. SO_4-Ionen aus den die Anodensubstanz bildenden Sulfiden die Metalle unter Ablagerung von Schwefel auf der Anodenoberfläche anfangs glatt, später unter Aufwand einer erheblichen elektromotorischen Kraft in die Lösung und aus dieser das Kupfer auf die Kathode übergeführt werden, so haben unsere Versuche ergeben, daß dies folgende Gründe hat:

Die Lösung der Affinität zwischen Cu_2S und FeS und anderen Sulfiden verlangt an sich schon einen größeren Kraftverbrauch, als den Berechnungen der bisherigen Experimentatoren entspricht.

Die Menge pro Raumeinheit und die mechanische Beschaffenheit des aus FeS, dem vorwiegend als Nebenbestandteil in dem Kupferstein vorkommenden Metallsulfide und des aus Cu_2S abgeschiedenen Schwefels sind nicht unwesentlich verschieden, wie ein Blick auf die Molekular- und Atomgewichtszahlen beweist:

(1) $$\mathrm{FeS}(88) = \mathrm{Fe}(56) + \mathrm{S}(32),$$

(2) $$\mathrm{Cu_2S}(158) = \mathrm{Cu_2}(126) + \mathrm{S}(32).$$

Bei dem Lösungsprozesse verschwinden auf die gleiche zurückbleibende Schwefelmenge im ersten Falle 56, im zweiten Falle

126 Gewichtsteile Metall; im ersten Falle ein Atom, im zweiten Falle zwei Atome Metall. Je größer der Gehalt an FeS, desto größer die Menge und desto dichter die Beschaffenheit des pro Raumeinheit auf der Anode zurückbleibenden Schwefels.

Je mehr Schwefel und je dichter sich derselbe ablagert, desto schneller vergrößert sich der mechanische Widerstand gegen den Zutritt der wirksamen Bestandteile des Elektrolyten zu der noch zu lösenden Anodensubstanz, desto langsamer können sich andererseits die auf der noch wirksamen Anodenoberfläche entstehenden Elektrolysierprodukte entfernen und desto leichter entstehen unter der den Konzentrationsausgleich hemmenden Schwefeldecke Produkte, welche störende bzw. kostspielige elektromotorische Gegenwirkungen veranlassen.

Selbstverständlich spielt auch die Menge und der chemische Charakter der bei den kupferärmeren Steinsorten noch in verhältnismäßig großen Mengen vorhandenen Fremdmetalle bei der Bildung solcher störenden Verbindungen (z. B. Bleisuperoxyd) eine gewisse Rolle. Bei der Erfüllung der von uns ermittelten, gleich zu erörternden Vorbedingungen für die elektrolytische Verarbeitung des Kupfersteines werden jedoch auch diese Übelstände ohne besondere Maßnahmen beseitigt, weshalb derselben in Nachstehendem nicht besonders mehr Erwähnung geschieht.

Wir haben nun ermittelt, daß die bisher die Kupfersteinelektrolyse hindernden Schwierigkeiten beseitigt werden, wenn man den Stein auf eine in der Nähe von 80 % Kupfer liegende Konzentration durch die bekannten Flammofen oder Konverterprozesse, am zweckmäßigsten durch letztere verschmilzt, zu Platten oder sonstwie geeigneten Körpern vergießt und diese als Anoden in einem aus saurer Kupfersulfatlauge bestehenden Elektrolyten gegenüber reinen Kupferblechen als Kathoden elektrolysiert. Praktisch genügt schon eine Konzentration von 78 % Kupfer. Unterhalb derselben mehren sich aber die von fast allen früheren Experimentatoren mit ärmeren Steinen beobachteten Schwierigkeiten in so merkbarer Weise, daß ein

Stein von etwa 72 % Kupfer schon als nahezu ebenso schlecht elektrolysierbar bezeichnet werden kann, wie die früher in Stolberg benutzten 15 bis 20 % Kupfer enthaltenden Steine. Über 80 % Kupfer einen Stein zu konzentrieren, ist wegen der zunehmenden Kupferabscheidung während der Konzentrationsarbeit nicht mehr ratsam; man nähert sich dann den Stadien der Roh-(Schwarz-)Kupfererzeugung; der Zweck dieses Verfahrens ist aber die Elektrolyse von Kupferstein. Die Grenzen der direkten elektrolytischen Verarbeitbarkeit des Kupfersteins an sich liegen also oberhalb 72 % Kupfer bis etwa 80 % Kupfer, und zwar wenn man bei dem Konzentrationsschmelzen des Kupfersteines die Abscheidung von Bodenkupfer möglichst einschränken will, bei durchschnittlich 78 %.

Bekanntlich läßt sich die Konzentration des Kupfersteines über 80 % Kupfer fortsetzen; aber es finden dann schon Kupferabscheidungen in größeren Mengen statt, so daß man beim Vergießen der Konzentrate zu Anoden Mischungen von Kupfersulfür mit metallisch ausgeschiedenem Kupfer und Legierungen beider erhält, die sich natürlich auch elektrolysieren lassen. In den Stein eingebettetes metallisches Kupfer hindert die Elektrolyse nicht; aber es ist zu berücksichtigen, daß eine über 80 % Kupfer hinausgehende Konzentration auch die Vorbereitungskosten, ohne entsprechende Vorteile einzubringen, erhöht.

Elektrolysiert man Stein von 78 bis 80 % Kupfer bei einer Stromdichte von ungefähr 75 A/qm Kathoden- bzw. Anodenfläche, so bleibt die Badspannung zwischen Anode und Kathode auch nach Ablagerung ziemlich dicker Schwefelschichten meist noch unterhalb 1,0 Volt bei gewöhnlicher Temperatur und üblicher Laugenbewegung, bei auf 50 bis 60° erhöhter Temperatur noch unterhalb 0,7 Volt.

Ob und wie oft während der Elektrolyse die Schwefelablagerungen von der Anode abgestoßen werden müssen, wird wesentlich von den örtlichen Arbeitsverhältnissen, besonders von der Größe der Faktoren, Arbeitslöhne und Kraftkosten abhängen; es lassen sich darüber keine allgemein gültigen Vorschriften geben.

Die von den Anoden abgestoßenen bzw. schließlich als Rückstände verbleibenden Schwefelkrusten können in der Weise zu gute gemacht werden, daß man zunächst den Schwefel mit seinen bekannten Lösungsmitteln auslaugt, oder ihn ausschmilzt (z. B. nach Schaffner unter Wasser und Dampfdruck, beschrieben in Lunge, Soda-Industrie, 2. Aufl., 2. Bd., 733/735) oder ihn nach bekannten Methoden auf bekannte Schwefelverbindungen (z. B. Schwefelsäure) verarbeitet. Der bei Ausführung irgend eines dieser Verfahren nach Entfernung des Schwefels verbleibende Rückstand, welcher noch unzersetzte Sulfide und andere Verbindungen der im Stein vorhanden gewesenen Bestandteile, auch Metalle (z. B. Kupfer und Edelmetalle) enthalten kann, wird gleich dem Anodenschlamm der Kupferraffinerien eventuell auf Kupfervitriol und Edelmetalle verarbeitet. Etwa im Stein vorhanden gewesenes Nickel und andere Metalle dieser Gruppe gehen in die Lösung, aber nicht zur Kathode über; sie werden, wenn sich eine hinreichende Menge davon in dem Elektrolyten angesammelt hat, nach den bekannten Methoden der Verarbeitung unreiner Elektrolyte der Kupferraffination bzw. der Kupfer-Nickelscheidung gewonnen.

Die durch die vorstehend beschriebene Arbeitsweise erreichten technischen und wirtschaftlichen Vorteile sind folgende:

Beseitigung der Arbeit des Verschmelzens von Kupferkonzentrationsstein (Spurstein) auf Rohkupfer, also unmittelbare Gewinnung von Elektrolytkupfer aus reichem Spurstein.

Beseitigung der Entwicklung schwer nutzbar zu machender, auf die Vegetation in der Umgebung von Hüttenwerken schädigend wirkender Gase.

Gewinnung der größeren Menge des im Stein an Metall gebundenen Schwefels als solchen oder in Form vorteilhaft verkäuflicher Schwefelverbindungen.

Das Gesamtergebnis beider Versuchsreihen würde kurz zusammengefaßt in einer Vereinfachung des Kupferhüttenbetriebes zu folgenden Arbeiten bestehen:

1. Erzrösten,

2. Rohsteinschmelzen,
3. Verblasen des Rohsteines (mit Luft von höchstens 25 % Sauerstoff auf einen Konzentrationsstein von 75 bis 80 %),
4. Elektrolytische Verarbeitung des Konzentrationssteines auf Elektrolytkupfer, Schwefel und Edelmetalle, eventuell auch Nickel- und Kobaltsalze,

wobei in den Stadien 3. und 4. noch als besondere Vorteile erreicht werden:

Erhöhung der Leistungsfähigkeit des Konverterbetriebes,
Unschädlich- und Nutzbarmachung alles Schwefels der Erze,
Verringerung der Edelmetallverluste,
Vermeidung der Entstehung der bisher so zahlreichen Metallabfälle und deren umständlicher Verarbeitung,
Größeres Nickelausbringen bei der Verarbeitung nickelhaltiger Kupfererze,
Ausbringen einer einheitlichen Kupfersorte größter Reinheit.

Beitrag zur Kenntnis der Eisenkohlenstofflegierungen höheren Kohlenstoffgehaltes.

Von

F. Wüst, Aachen.

(Mit 3 Abbildungen, 8 Kurven und 4 Tafeln.)

Die chemische Analyse der Metalle und Legierungen, sowie die Prüfung der mechanischen Eigenschaften derselben, vermittelten bis vor kurzer Zeit dem Metallurgen die Aufschlüsse über die Natur der Legierungen. Durch Prof. A. Martens-Berlin ist das Mikroskop als Hilfsmittel für die Untersuchung der Metalle und Metallösungen in Aufnahme gekommen, und es sind der Anwendung dieser Untersuchungsmethode im Verein mit dem Studium der Erstarrungs- und Erkaltungsvorgänge viele neue Tatsachen über das Wesen der Legierungen zu verdanken.

Eine eigentümliche Erscheinung bezüglich der Untersuchung der Eisenkohlenstofflegierungen besteht darin, daß die Legierungen des Eisens mit niedrigem Kohlenstoffgehalte, also das Eisen und der Stahl, viel gründlicher und eingehender untersucht sind, als diejenigen mit höheren Gehalten an Kohlenstoff, welchen Legierungen wir die Bezeichnung weißes und graues Roheisen beilegen. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die Kenntnis der inneren Vorgänge beim Erstarren der Legierungen bis zwei Prozent Kohlenstoff und die thermische Behandlung derselben sehr detailliert ist, und daß die Theorien über diese Vorgänge mit den beobachteten Tatsachen in Ein-

klang stehen. Anders liegen die Verhältnisse bei den Legierungen mit höherem Kohlenstoffgehalte. Hier sind die experimentell festgestellten Tatsachen nicht sehr zahlreich und überdies zum Teil widersprechend, so daß in diesem Falle die aufgestellte Theorie über die Erstarrungs- und Erkaltungsvorgänge keine allgemeine Geltung beanspruchen kann. In kurzen Zügen soll diese Theorie erläutert werden.

Das Element Eisen besteht in drei Modifikationen als α-, β- und γ-Eisen, welche bei den Temperaturen 780° C und 900° C ineinander überführbar sind. Dieselben unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit für Kohlenstoff, und zwar kann γ-Eisen etwa bis zwei Prozent Kohlenstoff in Lösung halten, β-Eisen besitzt eine beschränktere und α-Eisen keine Löslichkeit für Kohlenstoff. Ferner vermögen sich Eisen und Kohlenstoff zu Carbid, Fe_3C, zu verbinden, und letzteres sich in Eisen zu lösen; ob der Kohlenstoff als solcher, oder an das Eisen, als Carbid gebunden in den Lösungen vorhanden ist, konnte bislang noch nicht entschieden werden. Es deuten jedoch manche Erscheinungen darauf hin, daß, wenigstens bei Temperaturen unterhalb 1000° C, der Kohlenstoff als Carbid in Lösung ist. Das Studium des Verhaltens dieser Legierungen beim Abkühlen und Erwärmen, wobei die Bildung oder das Verschwinden einzelner Bestandteile durch Wärmeentwickelung oder Wärmebindung angezeigt wird, ergab schließlich das in Abb. 1 von Roberts-Austen dargestellte Diagramm, worin die Abszissen den Prozentgehalt an Kohlenstoff, die Ordinaten die Temperaturen angeben. Die Linienzüge sind durch Verbindung aller derjenigen Punkte (Haltepunkte) erzeugt, bei welchen während der Abkühlung ein momentaner Stillstand in der Temperaturabnahme stattfindet. Nach den von Prof. B. Roozeboom[1]) gegebenen Erklärungen würde z. B. die Abkühlung eines Eisens mit etwa 3% Kohlenstoff folgendermaßen verlaufen: Bei 1250° C beginnen Mischkristalle von Eisen mit

1) Eisen und Stahl vom Standpunkte der Phasenlehre. Zeitschr. f. phys. Chemie **34** S. 439 (1900).

1,5% Kohlenstoff sich auszuscheiden, während die Mutterlauge ihren Kohlenstoffgehalt bis 4,3% anreichert und gleichzeitig die Temperatur bis auf 1130° C sinkt. Bei dieser Temperatur ist die Zusammensetzung der Mutterlauge Mischkristalle-Graphit mit insgesamt 4,3% Kohlenstoff erreicht und es verbleibt die Temperatur auf dieser Höhe, bis die ganze Masse erstarrt ist. Wenn es möglich wäre, diesen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur festzuhalten, müßte sich ein inniges Gemenge von

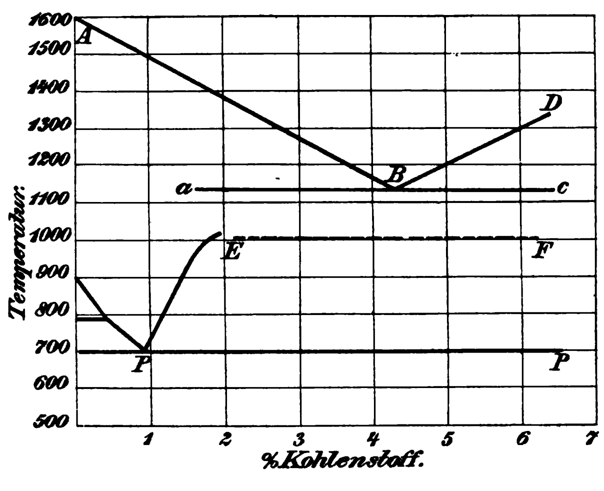


Fig. 1.

Mischkristallen mit Graphit zeigen. Bei weiterer Abkühlung soll sich bei einer bestimmten Temperatur (1000° C) das Carbid aus der Gleichung

Mischkristalle + Graphit = Carbid

bilden, so daß wir unterhalb dieser Temperatur, vorausgesetzt, daß obige Reaktion quantitativ verläuft,

Mischkristalle + Carbid

haben werden. Mit sinkender Temperatur vermindert sich die Löslichkeit der Mischkristalle für Kohlenstoff mehr und mehr, so daß weiteres Carbid bis zu dem Augenblick, wo die Mischkristalle den Gehalt von 0,9% Kohlenstoff erreicht haben,

ausgeschieden wird, während die Temperatur bis auf 700° C gefallen ist. Analog der flüssigen Mutterlauge Mischkristalle-Graphit bei 1130° C bleibt bei 700° C eine feste Mutterlauge von Mischkristallen von konstanter Zusammensetzung (0,9 % Kohlenstoff) zurück, welche bei dieser Temperatur in ihre Komponenten: Eisen und Carbid zerfällt. Wir haben also schließlich nur folgende zwei Gefügebestandteile vor uns:

Carbid und Eisen,

nach ihrer metallographischen Bezeichnung Cementit und Ferrit. Bei einem Kohlenstoffgehalte über 4,3 % Kohlenstoff würden die Vorgänge analog verlaufen, nur daß beim Beginn der Erstarrung nicht Mischkristalle, sondern Graphit sich ausscheidet, welcher bei genügend langsamer Abkühlung infolge seines geringen spezifischen Gewichtes an die Oberfläche des Metallbades steigen würde. Auch hier würden wir schließlich die Zusammensetzung

Cementit, Ferrit, (Spuren von Graphit)

erhalten müssen.

Da diese von Roozeboom aufgestellte Theorie in vielen Punkten der Erfahrung widerspricht, was schon von verschiedenen Seiten hervorgehoben worden ist[1]), wurden zur Gewinnung weiterer Aufschlüsse an Hand von möglichst einwandfreiem Materiale nachstehend beschriebene Versuche angestellt.

Um das System Eisen = Kohlenstoff zu erhalten, wurde schwedisches Hufnageleisen (Schweißeisen) von der Zusammensetzung:

C = 0,035 %
Si = 0,002 %
Mn = 0,019 %
P = 0,037 %
S = 0,002 %
Schlacke = 0,40 %

mit reinster Zuckerkohle, welche nur Spuren von Rückstand

1) Heyn, Labile und metastabile Gleichgewichte in Eisen-Kohlenstofflegierungen. Zeitschrift für Elektrochemie 1904.

enthielt, zusammengeschmolzen. Zur Verhütung einer Reduktion von Kieselsäure wurden zur Schmelzung Graphittiegel benutzt, deren Wandungen mit Magnesit ausgekleidet waren; es gelang auf diese Weise Roheisensorten zu erzeugen, welche außer Kohlenstoff nur etwa 0,1 % Fremdkörper enthielten, wie folgende Analysentabelle zeigt (siehe S. 245).

Zur Feststellung der Abkühlungskurve wurde in das geschmolzene Metall ein durch ein dünnes Porzellanrohr geschütztes Thermoelement aus Platin Platinrhodium *T* eingeführt (Abb. 2), dessen kalte Lötstellen in einem Eiskasten *E* auf 0° gehalten wurden und von da durch Kupferdraht mit einem Millivoltmeter *G* verbunden waren. Die Abkühlungskurven

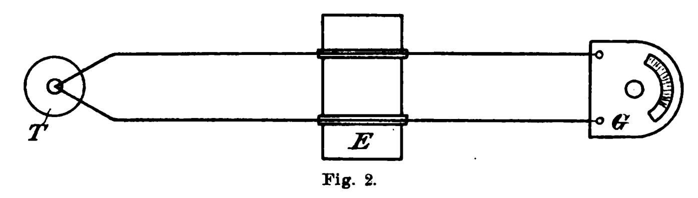


Fig. 2.

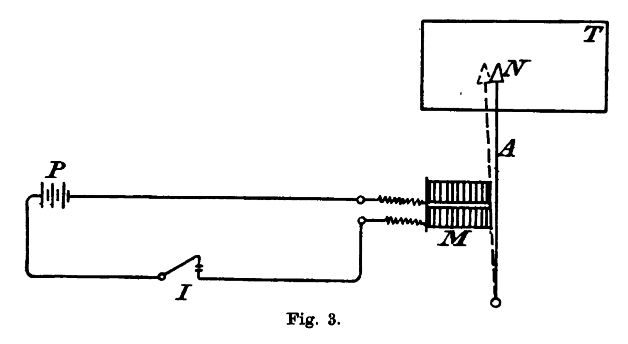


Fig. 3.

sind mittels der in Abb. 3 skizzierten Vorrichtung aufgenommen worden. Die Trommel *T* wird durch ein genau gehendes Uhrwerk in gleichmäßige Umdrehung versetzt. Gleichzeitig verschiebt sich durch eine Schraubenspindel die auf einem Schlitten befestigte Schreibfeder *N* bei jeder Umdrehung in der Art der Drehbanksupporte um 2 mm, auf diese Weise eine kontinuierliche Schraubenlinie auf dem mit einem Blatt

Analysen der Eisenkohlenstofflegierungen.

No.	Ges. C. %	Graphit %	Carbid-C. %	Härtgs.-C. %	Si %	Mn %	P %	S %	Bemerkungen
1	2,56	0,00	1,69	0,87	0,019	0,019	0,035	0,012	
2	3,37	0,02	2,39	0,96	0,024	0,017	0,087	0,015	
3	3,56	0,008	2,53	1,022	0,019	0,020	0,037	0,012	
4	3,71	0,03	3,24	0,44	0,024	0,020	0,038	0,018	
5	3,81	0,02	3,18	0,61	0,010	0,020	0,036	0,012	
6	3,29	0,05	—	—	0,015	0,015	0,038	0,014	Kurve No. 3
7	4,04	2,49	0,65	0,90	0,024	0,017	0,038	0,014	
8	2,94	0,04	2,08	0,82	0,006	0,018	0,037	0,014	Kurve No. 1
9	2,98	0,02	2,05	0,91	0,045	0,021	0,037	0,015	
10	3,52	0,13	3,25	0,14	0,042	0,022	0,036	0,018	
11	4,04	1,75	2,28	0,01	0,039	0,018	0,040	0,014	Kurve No. 7
12	3,66	0,51	1,90	1,25	0,041	0,014	0,037	0,020	
13	2,99	0,01	1,97	1,01	0,037	0,023	0,037	0,015	
14	3,76	2,33	0,95	0,48	0,009	0,021	0,038	0,017	Kurve No. 4
15	4,82	3,31	0,77	0,74	0,011	0,021	0,038	0,017	
16	4,66	3,22	0,66	0,78	0,012	0,016	0,038	0,017	Kurve No. 8
17	3,94	2,28	1,09	0,57	0,106	0,017	0,036	0,018	Kurve No. 6
18	3,79	2,24	0,90	0,65	0,013	0,020	0,038	0,018	Kurve No. 5
19	3,02	0,37	1,32	1,33	0,008	0,021	0,035	0,018	Kurve No. 2
20	2,65	0,00	1,54	1,11	0,029	0,018	0,037	0,015	

Papier bespannten Mantel des Zylinders *T* zeichnend. Um die Nadel in einem gegebenen Augenblicke zu einem Ausschlage zu veranlassen, wird durch den Kontakt *J* in dem Elektromagneten *M* ein Strom geschlossen, wodurch der Arm *A*, welcher die Feder trägt, angezogen wird. Man beobachtet nun den Gang des Galvanometerzeigers und schließt für einen Augenblick den Strom, wenn der Zeiger ein bestimmtes Intervall, etwa 10° C, durchlaufen hat. Der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Häkchen gibt also die Anzahl von Sekunden an, welche die Metallmasse brauchte, um sich um das betr. Temperaturintervall abzukühlen. Im vorliegenden Falle entsprechen 5 mm einer Sekunde. Zur bildlichen Darstellung der Abkühlungskurven wurden als Abszissen die Temperaturen, als Ordinaten die Anzahl von Sekunden aufgetragen, welche erforderlich sind, das Metall um 10° C abzukühlen. Entsteht nun in einem gegebenen Augenblick eine Verzögerung in der Wärmeabgabe, so wird sich diese Tatsache dadurch kundgeben, daß die Ordinate mehr oder weniger plötzlich steigt. Von den in der Tabelle mit No. 6, 8, 11, 14, 16, 17, 18, 19 bezeichneten Legierungen sind die Abkühlungskurven 1 bis 8 wiedergegeben, und sollen an Hand derselben die Vorgänge beim Erstarren und beim Abkühlen näher ins Auge gefaßt werden.

Wie aus den Analysen ersichtlich, ist der Kohlenstoffgehalt der Proben bis auf 4,8 % gesteigert worden; es müßte also z. B. bei No. 20 mit 4,82 % Kohlenstoff nach der oben gegebenen Theorie die Menge von 4,82—4,30, also etwa 0,5% Graphit, d. h. bei der angewandten Metallmenge von 1 kg etwa 5 g Graphit, auf der Oberfläche sich zeigen. Es fand sich indessen keine Spur von Garschaum, der Graphit war vielmehr vollständig gleichmäßig in der Masse des Eisens verteilt. Man könnte die Möglichkeit einwenden, daß der Graphit nicht Zeit genug hatte, um bis zur Oberfläche zu steigen; in diesem Falle müßte man wenigstens erwarten, daß infolge des Bestrebens, nach oben zu steigen, im oberen Teil der Probe mehr Graphit als im unteren Teile derselben vorhanden ge-

wesen wäre, was wiederum nicht der Fall war. Bedenkt man andererseits, mit welcher Geschwindigkeit der Garschaum aus hochgarem Roheisen beim Austritt aus dem Hochofen sich abscheidet, so wird man die Annahme nicht von der Hand weisen können, daß der Graphit nicht ein primäres, sondern ein sekundäres Produkt ist, welches erst während oder nach der Erstarrung einer hochkohlehaltigen Legierung sich hat bilden können. Ob der Graphit ein Zersetzungsprodukt einer festen Lösung oder eines bereits ausgeschiedenen Carbids ist, müssen reichhaltigere Untersuchungen erweisen. Wenn der Graphit ein primäres Produkt wäre, so müßte durch eine möglichst rasche Abkühlung seine Bildung bzw. Erhaltung in der flüssigen Masse begünstigt werden, während durch langsame Abkühlung die Möglichkeit der Bildung von Carbid nach der von Roozeboom aufgestellten Gleichung

$$\text{Mischkristalle} + \text{Graphit} = \text{Carbid}$$

begünstigt werden müßte. Es ist jedoch gerade das Gegenteil der Fall. Langsame Abkühlung befördert die Graphitbildung, rasche Abkühlung erschwert bzw. verhindert sie vollständig. Gewisse Roheisensorten, welche nur eine beschränkte Menge Silicium enthalten, zeigen bei rascher Abkühlung keine merkliche Graphitbildung, sie weisen das Bruchaussehen des weißen Roheisens auf; erstarren dieselben dagegen langsam, so tritt Graphitbildung auf.

Von diesem dem Praktiker allgemein bekannten Verhalten des Roheisens macht man bei der Herstellung des sog. Hartgusses Gebrauch. Solche Teile der Gußstücke, welche hart sein sollen, also weißes Roheisen enthalten müssen, kühlt man rasch ab, während die übrigen Teile der Gußstücke langsam erkalten und deshalb graues Roheisen aufweisen. (Panzerplatten des Kruppschen Grusonwerkes, Polierwalzen mit gehärtetem Mantel, Laufräder mit gehärteter Lauffläche usw.)

Die Betrachtung der Analysen zeigt, daß ein Einfluß des Siliciums in den geringen Mengen, in welchen er in dem vorliegenden Materiale vorkommt, auf die Graphitbildung nicht

erkennbar ist. No. 14 mit 0,009 Si und 3,76 Gesamtkohlenstoff weist einen Gehalt von 2,33 % Graphit auf, während No. 17, dessen Gehalt an Silicium durch Reißen der Tiegelauskleidung während des Schmelzens auf 0,1 % gestiegen ist, bei 3,94 Gesamtkohlenstoff nur 2,28 % Graphit enthält. Da andererseits (No. 5) ein Gehalt von 0,01 % Silicium bei einem Kohlenstoffgehalt von 3,8 % nur Spuren von Graphit auszuscheiden vermochte, dürfen wir wohl mit Recht annehmen, daß die in diesen Untersuchungen beobachtete Graphitausscheidung nicht dem Silicium zuzuschreiben ist.

Die gleichmäßige Verteilung des Graphits in grauem Roheisen hat mehrere Autoren (Ledebur) veranlaßt, seine Entstehung wie folgt zu erklären.

„... Auch jene Saigerung, welcher der im Eisen verteilte Graphit entstammt, kann offenbar nur dann stattfinden, wenn das erstarrende Eisen weniger Kohlenstoff als das flüssige in Lösung zu halten vermag; mit anderen Worten: wenn das Sättigungsvermögen des erstarrenden Eisens für Kohlenstoff niedriger ist als das des flüssigen. Nicht bei jedem im flüssigen Zustande mit Kohlenstoff gesättigten Eisen liegt dieser Fall vor; Eisen, welches nur Kohlenstoff, ohne sonstige Fremdkörper, enthält, scheidet beim Erstarren keinen Graphit aus. Damit Graphitbildung stattfinde, muß neben dem Kohlenstoff noch ein zweiter Körper zugegen sein, welcher das Sättigungsvermögen des erstarrenden Eisens für Kohlenstoff stärker als das des vollständig flüssigen abmindert und solcherart während des Erstarrens den Kohlenstoff zwingt, aus seiner Lösung im Eisen auszukristallisieren. In den meisten Fällen, wo Graphitbildung stattfindet, spielt das Silicium diese Rolle."[1])

Die in der Tabelle aufgeführten Analysen zeigen in acht Fällen Graphitgehalte, die zum Teil über 3 % hinausgehen und 69 % bzw. 68 % des Gesamtkohlenstoffgehaltes betragen. Es ist also nachgewiesen, daß in dem System Eisen = Kohlen-

---

1) A. Ledebur, Handbuch der Eisenhüttenkunde, IV. Aufl., S. 310.

stoff zur Bildung von Graphit ein zweiter Körper neben dem Kohlenstoff nicht vorhanden sein muß.

Ferner zeigt das Studium der Mikrophotographien und Abkühlungskurven, daß obige Erklärung, so einleuchtend sie auch im ersten Augenblicke erscheint, in dieser Form ausgesprochen, nicht genügt.

In dem grauen Roheisen (Lichtbild 3) finden wir neben freiem Graphit und Perlit wenige Adern von Cementit. Es müßte also der im Perlit und Cementit enthaltene Kohlenstoff für diesen Fall das Lösungsvermögen des erstarrten Eisens für Kohlenstoff darstellen, vorausgesetzt daß mit abnehmender Temperatur die Löslichkeit nicht noch weiter herabgedrückt wird. Nach der Analyse ist die Menge dieses Kohlenstoffs gleich Gesamtkohlenstoff weniger Graphit (No. 18) = 3,79 — 2,24 = 1,55 %, welches also für diesen Fall die Maximalmenge an gelöstem Kohlenstoff im erstarrten Eisen sein würde. Berechnet man dieselbe Zahl für No. 5, ein weißes Eisen von ähnlicher Zusammensetzung, so erhalten wir 3,01 — 0,02 = 3,79 %, also eine etwa 2,4fach größere Löslichkeit, bei einer sonst fast identischen Zusammensetzung. Auch bei den anderen Beispielen läßt sich keine annähernd konstante Zahl für die Höchstmengen an gelöster Kohle festlegen. Sehr lehrreich ist das Lichtbild No. 5, welches ein meliertes Eisen zeigt, d. i. ein weißes Eisen, in welchem Höfe von grauem Eisen mehr oder weniger regelmäßig durch die Masse verstreut sind. Wegen ihrer unmittelbaren Nachbarschaft kühlen sich die grauen und weißen Stellen gleich rasch ab. Nun beweist die Erfahrung, daß durch langsamere Abkühlung dieses Eisen grau geworden wäre; wir haben also jetzt eine unvollendete Reaktion vor uns, deren Endprodukt Graphit und deren Anfangsmaterial entweder eine Lösung des Kohlenstoffes in Eisen oder Cementit ist. Diese Reaktion, welche im Augenblicke der Erstarrung beginnt, ist mit dem Unterschreiten der Erstarrungstemperatur nicht etwa beendigt. Die Abkühlungskurven zeigen, besonders für das graue Eisen, eine Verzögerung der Temperaturabnahme, welche nicht nur bei 1130° C, sondern auch unterhalb der-

selben stattfindet, ein Zeichen, daß die beim Erstarrungspunkte 1130° C begonnene Reaktion sich noch weiter unter Wärmeabgabe fortsetzt, wodurch ein Verzögerungsintervall von manchmal 10 bis 15° C erzeugt wird. In welcher Weise dieses Intervall von dem ausgeschiedenen Graphit beeinflußt wird, namentlich die quantitative Bestimmung der hierbei frei werdenden Wärme, dürfte noch viel Interessantes bringen.

Über die Lage und Bedeutung des Erstarrungspunktes bei 1130° C ist noch zu bemerken, daß er geringe Schwankungen trotz des verschiedenen Kohlenstoffgehaltes aufweist; so liegt derselbe für

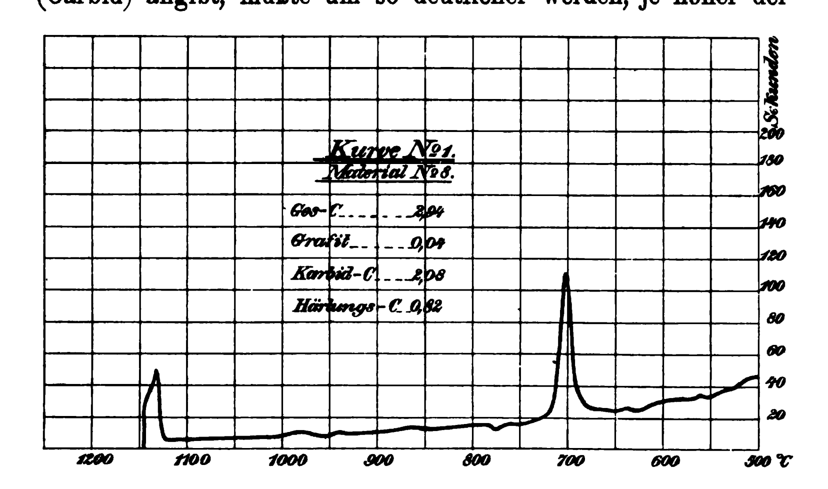
Kurve	1	2	3	4	5	6	7	8
bei °C	1132	1135	1112	1138	1141	1149	1122	1130
Gesamtkohlenstoff	2,94	3,02	3,29	3,76	3,79	3,94	4,04	4,66
Material No.	8	19	6	14	18	17	11	16

jedenfalls sinkt oder steigt er mit wachsendem Kohlenstoffgehalte nicht in erkennbarer Weise.

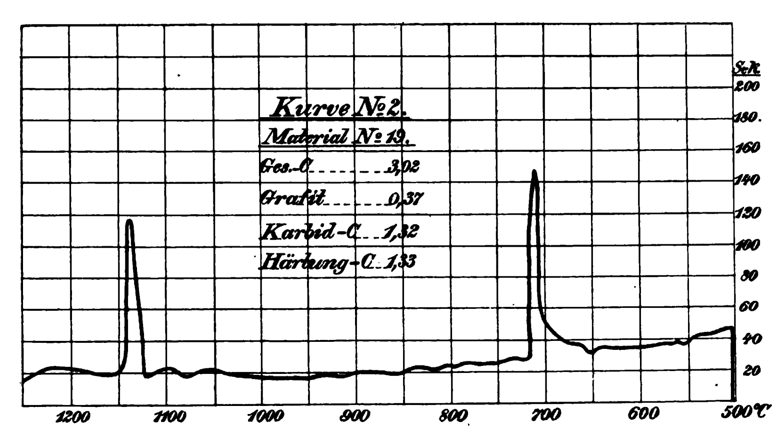
Durch andere Versuche ist zur Genüge erhärtet, daß die Schmelztemperatur des Eisens durch Kohlenstoff erniedrigt wird. Man nimmt an, daß ein Prozent Kohlenstoff dieselbe um 100° C erniedrigt. Diese Auffassung ist jedoch nach obigem nicht im ganzen Umfange richtig. Sobald bei einem gewissen, noch nicht näher festgelegten Kohlenstoffgehalt die Schmelztemperatur des Eisens ein gewisses Minimum, anscheinend 1130° C erreicht hat, ist weitere Kohlenstoffzufuhr auf die Erniedrigung des Schmelzpunktes ohne Einfluß.

Bei der Betrachtung der Abkühlungskurven fällt noch auf, daß zwischen den Haltepunkten bei 1135° C und 700° C die Linie ziemlich regelmäßig verläuft. In dem Diagramm von Roberts-Austen sehen wir, daß die Cementitlinie bei etwa 2% plötzlich endigt, trotzdem bei diesem Kohlenstoffgehalte in keiner Weise eine plötzliche Veränderung des innern Aufbaues der Legierungen besteht. Im Gegenteil, dieser Halte-

punkt, welcher die Ausscheidung von überschüssigem Cementit (Carbid) angibt, müßte um so deutlicher werden, je höher der



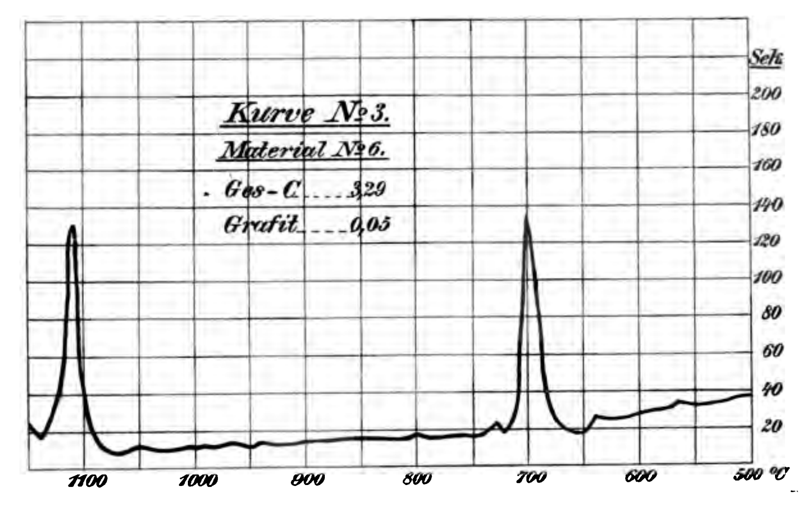
Kohlenstoffgehalt, also auch der Cementitgehalt der Metallmasse wird. Roozeboom legt die Linie dieser Haltepunkte



bei Materialien von höherem Kohlenstoffgehalt als 2 % von 1000° C an horizontal und nimmt an, daß der Augenblick der Cementitbildung in den Abkühlungskurven deshalb nicht sichtbar wird, weil die Wärmeentwicklung zu gering sei, um sich

durch ein Halten oder Verzögern in der Temperaturabnahme bemerkbar zu machen.

Durch neuere Versuche[1]) sind in der Gegend von 1000° C geringe Wärmeentwicklungen konstatiert worden, wenigstens in einer Anzahl von Fällen; doch macht Osmond darauf aufmerksam[2]), daß bei Aufnahmen von Abkühlungskurven sehr leicht durch oberflächliche Oxydation unkontrollierbare Schwankungen in der Temperaturabnahme stattfinden können. Durch die vorliegenden Versuche wurden zwischen 1130° und 700°



keine Verzögerungen konstatiert; der eine Fall (bei 800°) Kurve No. 7 dürfte auf einen Beobachtungsfehler zurückzuführen sein.

Somit gewinnt die von Osmond[2]) und Heyn[3]) bereits ausgesprochene Vermutung, daß die Cementitbildung bei 1135° C stattfindet, immer mehr an Wahrscheinlichkeit. Bei dieser Temperatur würde sich bei weißem Eisen schon während der Erstarrung Carbid ausscheiden, bei grauem Eisen würde die

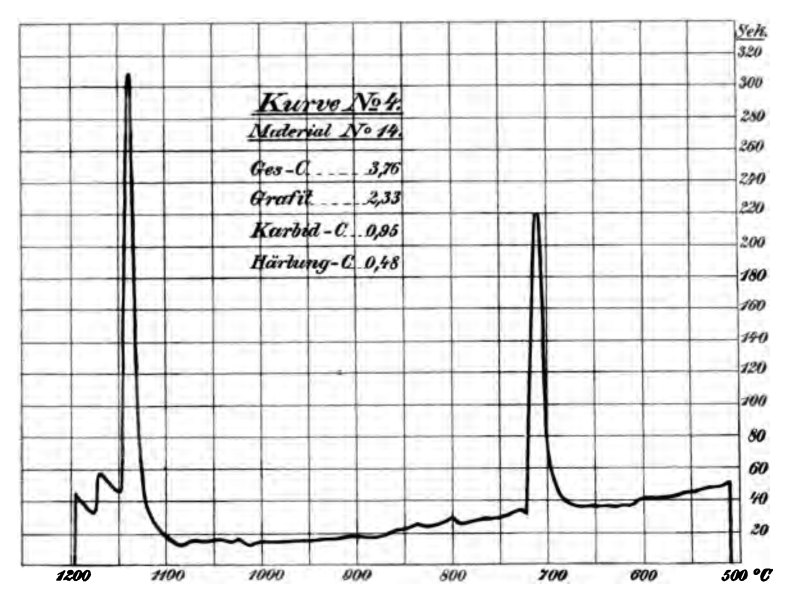
---

1) Charpenter und Keeling, Journ. of the Iron and Steel Institute. Mai 1904.

2) Revue de Mellurgie. Juli 1904. S. 437.

3) Heyn, a. a. O.

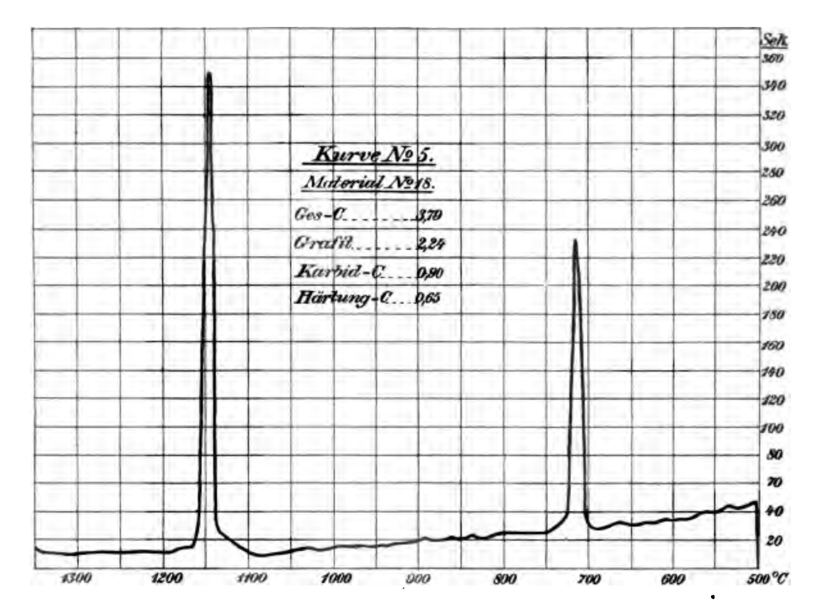
Graphitbildung stattfinden, beides Vorgänge, welche sich durch erhebliche Wärmeentwicklung anzeigen. Bemerkenswert ist, daß das Halten oder die Verzögerung in der Temperaturabnahme sich auf ein Intervall von manchmal nur 10° C erstreckt, und es wird späteren Untersuchungen vorbehalten sein, durch möglichst langes Ausdehnen dieses Intervalles über dessen genaue Bedeutung Klarheit zu bringen.



Der weitere Verlauf der Abkühlung bringt bei 700° wieder eine erhebliche Verzögerung; wie wir bei der metallographischen Untersuchung sehen werden, entspricht dieser Punkt der Temperatur, wo Carbid in Eisen unlöslich ist und dadurch die ganze Masse von Mischkristallen in ein inniges physikalisches Gemich von Carbid und Eisen, Cementit und Ferrit zerfällt. Dies innige Gemisch trägt den Namen Perlit. In den wiedergegebenen Abkühlungskurven tritt dieser Punkt sowohl beim weißen als auch bei dem grauen Eisen deutlich auf, entsprechend den erheblichen Mengen von Perlit, welche in beiden enthalten sind (Lichtbilder No. 1 bis 6). Die Lage

dieser Punkte ist ebenfalls nicht konstant, wie nachstehend ersichtlich..

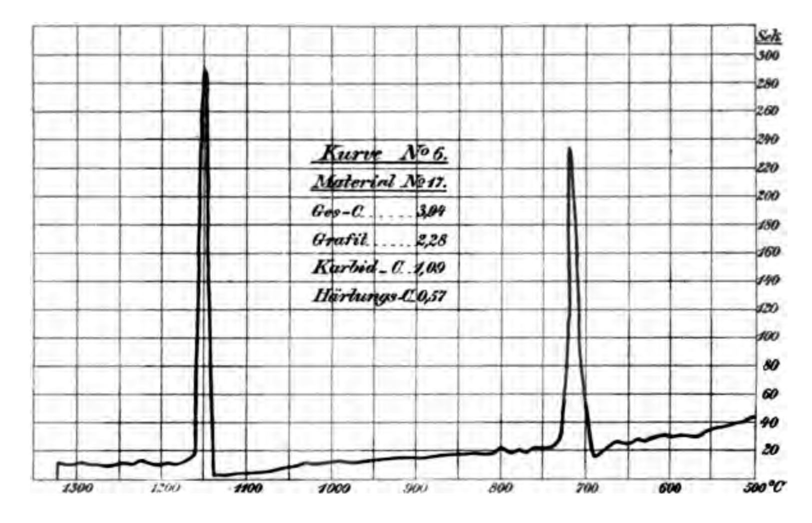
Material No.	8	19	6	14	18	17	11	16
Prozente Kohlenstoff	2,94	3,02	3,29	3,76	3,79	3,94	4,04	4,66
Temperatur des Haltepunktes	702	710	700	708	716	719	692	710
Kurve No.	1	2	3	4	5	6	7	8



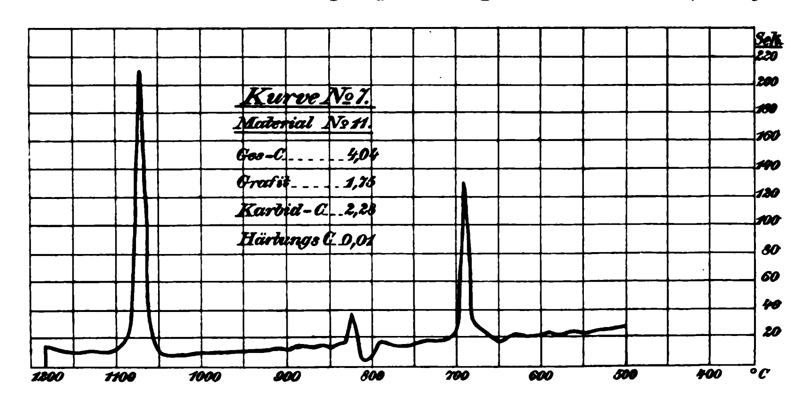
Die Schwankungen liegen außerhalb der möglichen Fehler in der Temperaturmessung; da jedoch geringe Verschiedenheit in der Abkühlungsgeschwindigkeit die Lage dieser Punkte deutlich verändert, so dürften die Differenzen wohl auf solche Verschiedenheiten zurückzuführen sein.

Es ist nun eine dankbare Aufgabe, diese aus der thermischen Untersuchung des Materiales gewonnenen Anschauungen durch eine unabhängige Methode zu stützen bzw. zu erweitern. Das Mikroskop ist für die Untersuchung der Metalle und

Legierungen ein unentbehrliches Hilfsmittel geworden und könnte noch wertvollere Aufschlüsse geben, wenn es möglich



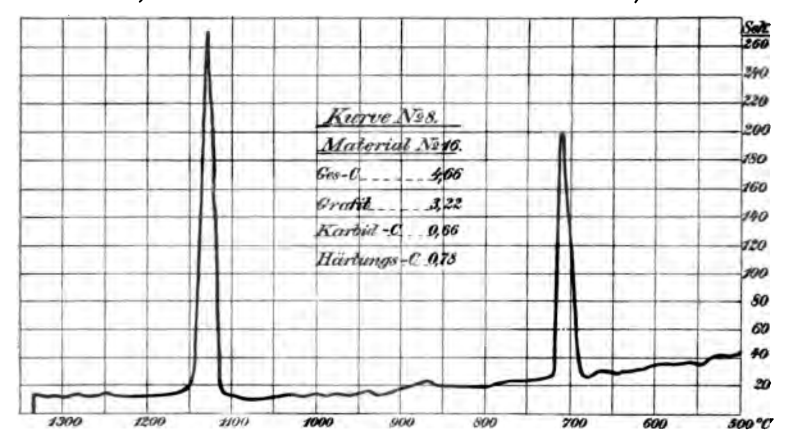
wäre, bei jeder beliebigen Temperatur das durch einen ebenen Schnitt oder Schliff bloßgelegte Gefüge zu beobachten; da je-



doch die hier in Betracht kommenden Temperaturen eine unmittelbare Verwendung des Mikroskops ausschließen, müssen wir das der Metallmasse bei höherer Temperatur eigentümliche Gefüge fixieren und bei gewöhnlicher Temperatur zur

Anschauung bringen. Wir werden ja dann allerdings einen labilen Zustand hervorbringen und es wird stets das Bestreben vorliegen, die unterdrückte Veränderung nachträglich nachzuholen.

Betrachten wir zunächst die langsam abgekühlten Materialien. Dieselben konnten sowohl die Veränderungen bei 1135° C als diejenigen bei 700° C vollständig durchlaufen. Graphitfreies Roheisen wird also freies Carbid als Cementit und Perlit, das Eutektikum von Carbid und Eisen, enthalten.



Lichtbild 1 zeigt in 50facher linearer Vergrößerung ein solches Eisen. Dasselbe besteht aus weißen Feldern, welche mit zahlreichen dunklen Stellen durchsetzt sind. Bei stärkerer Vergrößerung (Lichtbild 2) erweisen sich letztere als eine Anzahl feiner Lamellen, welche das charakteristische Gefüge des eutektischen Gemisches, des Perlites, aufweisen. Der Cementit ist außerordentlich hart und von verdünnten Säuren unangreifbar. Behandelt man einen ebenen Schliff mit solchen, so wird der Cementit unangegriffen im Relief bleiben, während vom Perlit die einzelnen Ferritäderchen zwischen den Cementitlamellen weggeätzt werden. Auf diese Weise wirken die Perlitstellen als Gitter und geben zu den eigenartigen Lichteffekten Veranlassung, welche Perlmutter auszeichnen; von letzterem rührt auch der Name Perlit.

Bei grauem Roheisen findet sich ein Teil des Kohlenstoffs als Graphit ausgeschieden und so werden neben Cementit und Perlit schwarze Adern von Graphit auftreten, welcher während des Schleifens meistens herausgerissen wird. Lichtbild 3 zeigt ein solches Gefüge bei 500facher Vergrößerung. Es kommt häufig vor, namentlich bei sehr langsamer Abkühlung, daß die Cementitlamellen des Perlites sich sehr weit voneinander entfernen, ein freies Ferritfeld zwischen sich zurücklassend. Da der Ferrit zwar angegriffen, aber von dem hier angewandten Ätzmittel, einer vierproz. Lösung von Pikrinsäure in Alkohol, nicht gefärbt wird, kann man sich zur Unterscheidung von Ferrit und Perlit deren verschiedene mineralogische Härte nutzbar machen. Durch eine Stahlnadel wird Ferrit geritzt, Cementit nicht. Auch der Perlit wird geritzt, trotzdem nur die vorstehenden Cementitlamellen von der Nadel getroffen werden. Da dieselben äußerst dünn und dabei spröde sind so werden sie durch die Nadel einfach durchgebrochen, weil sie von letzterer auf Biegung beansprucht werden.

Lichtbild 4 zeigt einen solchen Nadelriß, welcher den Perlit ritzt, nicht aber den Cementit. Der Graphit durchzieht das Gefüge in Form wurmartiger Adern, häufig bildet er größere Höfe, je nachdem der ebene Schnitt die Graphitblätter schneidet. Im letzteren Falle wird alsdann während des Schleifens der Probe der Graphit herausgerissen und man sieht dann in verschwommenen Umrissen das Gefüge der angrenzenden Flächen. Den unmittelbaren Übergang zwischen weißem und grauem Roheisen von derselben Zusammensetzung zeigt Lichtbild 5, welches schon oben erwähnt wurde.

Wie wir bereits gesehen haben, geht während der Abkühlung bei 700° C die aus Mischkristallen von 0,90% Kohlenstoff bestehende Mutterlauge in ein inniges Gemenge von Ferrit und Cementit über. Dieser Vorgang ist reversibel; es löst sich also bei dieser Temperatur der Cementit in Ferrit unter Bildung von Mischkristallen, welche als Gefügebestandteil den Namen Martensit erhalten haben. Fixieren wir das Gefüge dieser Kristalle durch plötzliche Abkühlung (Abschrecken), so

erhalten wir ein gleichmäßiges Gefüge, das den Charakter von Kristallaggregaten besitzt (Spaltflächen, kristallinische Körnelung). Lichtbild 6 zeigt ein bei 990° C abgeschrecktes weißes Roheisen. Die weißen Felder sind unveränderter Cementit, durchbrochen von einer Grundmasse, deren Gefüge in Lichtbild 7 aufgelöst ist. Wir sehen, daß dasselbe aus einer hellen Grundmasse besteht, welche von dunkeln sich in spitzen Winkeln oder im Dreieck kreuzenden Nadeln durchsetzt sind, ferner schwarze unregelmäßige Felder ohne erkennbare Struktur.

Um über die Bedeutung dieser drei verschiedenen Bestandteile klar zu werden, muß man sich über den bei der Erwärmung bei 700° C sich abspielenden Lösungsvorgang und die später bei der Abschreckung möglichen Veränderungen klar werden. Von H. Le Chatelier ist nachgewiesen worden, daß, wenn der Cementit sich im Ferrit löst, zunächst eine plötzliche Volumvermehrung mit nachfolgender plötzlicher Volumverminderung stattfindet, worauf das Volumen entsprechend der steigenden Temperatur sich langsam vergrößert. Diese plötzliche Volumvermehrung entspricht der Bildung eines strukturlosen leicht färbbaren Bestandteiles, den Osmond bereits erkannt und Troostit genannt hat. Es wird also stets dann Troostit auftreten, wenn Cementit noch im Begriffe steht, sich zu lösen und dies wird so lange geschehen, bis die Grundmasse mit Cementit gesättigt ist. Die Menge des Troostits wird also abnehmen, je höher die Temperatur ist, bei welcher abgeschreckt wird, weil sich die Mischkristalle bei steigender Temperatur rascher mit Cementit sättigen, und je länger die Erhitzung bei gegebener Temperatur gedauert hat, wodurch dem Troostit Zeit gegeben wird, sich in den kristallinischen Martensit zu verwandeln.

Durch die Erhitzung haben wir also bei 900° C die Bestandteile Cementit, Martensit und Troostit, da der Augenblick der Sättigung des Martensites durch Cementit nicht abgewartet wurde. Würden durch das Abschrecken die Verhältnisse vollkommen unverändert erhalten, so dürften auch nur diese drei Gefügebestandteile vorkommen. Da aber eine gewisse Zeit

verfließt, kann sich der Martensit bis zu einem gewissen Teile entmischen. Unter diesen Entmischungsprodukten, deren Wesen noch wenig klar ist, hat man ein besonders auffälliges mit dem Namen Austenit bezeichnet; dasselbe ist in Lichtbild 7 die helle Grundmasse, welche von dunkleren Martensitnadeln durchkreuzt ist. Wird die Temperatur noch mehr gesteigert, so nimmt die Troostitmenge deutlich ab, die Entmischung der Mischkristalle in Martensit und Austenit nimmt zu, da die Zeit, welche das Material zum Durchlaufen von 1050° C bis 700° C braucht, naturgemäß größer ist, als wenn es sich nur von 900° C an abkühlt. Lichtbild 8 zeigt neben Cementit und etwas Troostit die in Austenitmasse eingelagerten Martensitnadeln. Sehr interessant ist die Beobachtung, daß der bei hochgekohltem Stahl nur bei sehr hohen Abschrecktemperaturen auftretende Austenit bei dem Roheisen schon in erheblich niedrigeren Temperaturen beobachtet wird, ferner das gleichzeitige Auftreten von Austenit neben Troostit.

Ganz ähnliche Verhältnisse finden wir bei dem grauen Roheisen. Betrachten wir das Roheisen in Lichtbild 3, so sehen wir außer Perlit nur wenige schmale Streifen von Cementit, der Rest ist Graphit. Dieser fein verteilte Cementit wird sich naturgemäß leichter in Ferrit lösen als die großen Massen des Cementits im weißen Eisen (Lichtbild 1 und 2). Infolgedessen wird die Troostitbildung nicht annähernd so reichlich auftreten wie bei dem weißen Roheisen, Lichtbild 9 zeigt uns bei 900° C abgeschrecktes graues Roheisen; man sieht hier besonders deutlich das Bestreben der dunkeln Martensitnadeln sich in der Austenitmasse in Dreiecken zu schneiden. Bei dem in Lichtbild 10 abgebildeten, bei 1100° C abgeschreckten Eisen ist das Bestreben sich zu entmischen noch deutlicher ausgeprägt. Man bemerkt gleichzeitig, daß die Nadeln hierbei hell, die Grundmasse dunkel gefärbt ist, eine Erscheinung, auf welche Le Chatelier schon aufmerksam gemacht hat.[1])

---

1) Le Chatelier, L'austénite. Revue de métallurgie 1904.

Wir haben bei dem letzten Beispiele nur reversible Vorgänge betrachtet. Bei der Temperatur von 700° C löst sich Cementit in Ferrit zu Martensit; hätten wir, statt in Eiswasser abzuschrecken, die Abkühlung langsam vor sich gehen lassen, so würde sich, wie wir früher gesehen haben, der Martensit wieder in Perlit = Cementit und Ferrit zerlegt haben. Glüht man nun aber ein Eisen, welches oberhalb 700° C freien Cementit enthält, längere Zeit bei einer hohen Temperatur (Nähe von 1000° C), so wird ein nicht reversibler Vorgang eintreten: nämlich

Carbid (Cementit) = Ferrit + (Temper-) Kohle.

Dieser Vorgang ist in den Lichtbildern 11 bis 13 anschaulich illustriert. Lichtbild 11 zeigt ein rasch abgekühltes weißes Eisen, welches hellen Cementit in verhältnismäßig feiner Verteilung aufweist, von einer dunkeln Grundmasse durchsetzt, die Kohlenstoff in fester Lösung enthält. Dieses Material, während 50 Stunden auf 980° C im luftleeren Raume geglüht, zeigte nach langsamem Erkalten das Gefüge Lichtbild 12, in stärkerer Vergrößerung Lichtbild 13. Schwarze unregelmäßige Knoten sind von lichten Höfen umgeben, zwischen den letzteren befinden sich Säume von Perlit. Das vorher glasharte Material läßt sich mit Leichtigkeit feilen, entsprechend seiner Zusammensetzung Temperkohle, Ferrit, Perlit. Wird die so gebildete Temperkohle auf irgend eine Weise etwa durch Oxydation entfernt, so bleibt ein Eisen, welches nur aus Ferrit und Perlit besteht, also schmiedbar ist. Diese Verwandlung des weißen, spröden, nicht schmiedbaren Gusses in weichen Stahl nennt man Tempern, das Endprodukt Temperguß oder schmiedbaren Guß.

Dieser Vorgang der Zerlegung des Cementites in Ferrit und Temperkohle hat gerade für die Theorie sehr großes Interesse. Zunächst muß hervorgehoben werden, daß das Material, welches zu den in den Lichtbildern 11 bis 13 illustrierten Versuchen gedient hat, fast frei von Si war, jedenfalls nicht über 0,008% enthielt; der Gesamtkohlenstoffgehalt betrug 3,8%, ferner enthielt es 0,09 Mn, 0,008 P und 0,01 S.

Reiner Cementit ist also in der Nähe von 1000° C keine stabile Verbindung, sondern zerfällt in die Elemente Eisen und Kohlenstoff. Ein scharfer Beweis dafür, ob die dunkeln Nester innerhalb der Ferrithöfe elementarer Kohlenstoff sind oder irgend ein kohlenstoffreiches Carbid, welches in HNO_3 unter Freiwerden von Kohlenstoff sich löst, dürfte schwer zu liefern sein.

Wenn die Zerlegung des Cementits begonnen hat, so hört dieselbe nicht etwa in dem Augenblicke auf, wo sämtlicher überschüssiger Cementit zersetzt ist, sondern setzt sich fort, möglicherweise bis zur Bildung des Systems Ferrit = Temperkohle. Das in Lichtbild 11 bis 13 angeführte Beispiel zeigt neben Perlit (0,9 % Kohlenstoff) viel freien Ferrit, (0,0 % Kohlenstoff) also im Durchschnitt etwa 0,4 % Kohlenstoff, der Rest 3,8 — 0,4 = 3,4, d. i. 89 % des Gesamtkohlenstoffgehaltes ist Temperkohle. Diese Tatsache spricht sehr zu Gunsten der Annahme Heyns[1]), welcher das System Ferrit-Kohlenstoff für stabil und die andern Systeme als Unterkühlungserscheinungen betrachtet.

Ferner ist es nicht zulässig, die Lösungsfähigkeit des Eisens für Kohlenstoff dadurch festzustellen, daß man reines durch Säure abgeschiedenes Carbid zum Schmelzen bringt und den Kohlenstoffgehalt des restierenden Eisenkönigs als Sättigungspunkt betrachtet. Je nach dem Zersetzungsgrade des Carbids vor dem Schmelzen kann derselbe bis zu 90 % steigen, wie wir eben sahen, und es wird ein großer Teil des Kohlenstoffs an der Oberfläche schwimmen; wieviel von letzterem von dem flüssigen Metall aufgenommen wird, hängt hauptsächlich von der Zeit, ferner aber von andern nicht genau bekannten Umständen ab. Zu letzteren gehört z. B. die Dichtigkeit des auf dem Metall befindlichen Kohlenstoffs; diese Versuche haben bewiesen, daß z. B. mit leichtem Ruß die Kohlung von Schmiedeeisen zu Roheisen von 3,5 % etwa 5mal so lange Zeit in An-

1) Heyn, a. a. O.

spruch nahm als mittels geglühter Zuckerkohle, bei im übrigen identischen Verhältnissen.

Unterhalb 700° C ist die Bildung von Kohle aus Cementit in sonst reinem Eisen nicht möglich. Lichtbild 14 zeigt ein weißes Eisen (mit Spuren von Graphit) nach 50stündigem Glühen bei 650° C. Die charakteristische lamellare Struktur des Perlits ist vollständig aufgehoben, indem die einzelnen Cementitlamellen sich zu kleinen unregelmäßig geformten Klümpchen zusammengeballt haben. Diese Erscheinungsform des Perlits hat man wohl mit dem Namen „körniger Perlit" bezeichnet.

Die einzelnen Lamellen, aus welchen der Perlit aufgebaut ist, werden um so klarer, je langsamer die Temperatur von oberhalb 710° C durchlaufen wird; sinkt sie sehr rasch, so bleibt, wie wir oben gesehen haben, Martensit. Je nach der Geschwindigkeit der Abkühlung gibt es nun mehr oder weniger ausgeprägte Übergangsformen, von denen wir bereits eine, den Troostit, kennen gelernt haben. Man hat ferner noch den Sorbit unterschieden, welcher bei stärkster Vergrößerung wohl schon eine Andeutung der lamellaren Struktur besitzt, jedoch von gewissen Reagentien gefärbt wird, während beim Perlit dies nicht zutrifft. Ob Sorbit und Troostit wirklich verschiedene Bestandteile sind, ist nicht leicht zu entscheiden, möglich ist aber die Annahme, daß sie die Endglieder einer kontinuierlichen Reihe von Übergangsformen von Martensit und Perlit oder umgekehrt sind.

Praktisch wie theoretisch würde es von weitesttragender Bedeutung sein, wenn diese Vorgänge auch auf chemischem Wege verfolgt werden könnten. Die Entdeckung, daß der Kohlenstoff des ausgeglühten (cementithaltigen) Stahles in einem andern Zustande vorkommt als bei dem abgeschreckten (martensithaltigen), führte zu dem Nachweis, daß in den langsam abgekühlten Stählen ein Carbid von der Zusammensetzung Fe_3C enthalten ist, welches beim Lösen des Materials in verdünnten Säuren als schweres Pulver zurückbleibt, und wie wir oben sahen, als Cementit einen Gefügebestandteil abgibt. Auf-

fallenderweise scheint es nicht möglich zu sein die quantitative Bestimmung dieses Carbides in der Weise auszuführen, daß man das Material unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln in stark verdünnten Säuren löst. Lichtbild 15 zeigt uns das Gefüge eines weißen Roheisens, welches langsam abgekühlt wurde, also nur aus freiem Cementit und den zum Perlit gehörigen Lamellen, nach dem obigen ebenfalls Carbid Fe_3C, besteht. Der Gesamtkohlenstoffgehalt ist 2,65% und müßte bei der üblichen Methode der Carbidbestimmung vollständig in dem Carbidrückstande verbleiben. Trotzdem ergab die Bestimmung des in diesem Rückstande enthaltenen Kohlenstoffs nur 1,54%, d. h. einen Verlust von $2,65 - 1,54 = 1,11\%$ Kohlenstoff, das sind ungefähr 41% des Gesamtkohlenstoffs. Lichtbild 16 zeigt das Gefüge eines langsam abgekühlten grauen Roheisens mit einem Gesamtkohlenstoffgehalte von 4,66%. Ziehen wir hiervon den Graphitgehalt 3,22 ab, so bleibt ein Gehalt an gebundener Kohle von

$$4,66 - 3,22 = 1,44\%.$$

Die direkte Bestimmung ergab 0,66% an Carbid gebundene Kohle, was wieder einem Verluste von $1,44 - 0,66 = 0,78\%$ des gesamten gebundenen Kohlenstoffs entspricht. Auf welche Weise dieser Verlust, der auch bei allen übrigen Proben zu verzeichnen ist, erklärt werden kann, konnte nicht festgestellt werden. Jedenfalls zeigt das regelmäßige Auftreten desselben, daß die Anschauungen über die Zusammensetzung verschiedener Gefügebildner des Eisens mit den Ergebnissen der chemischen Analyse nicht in Einklang zu bringen sind.

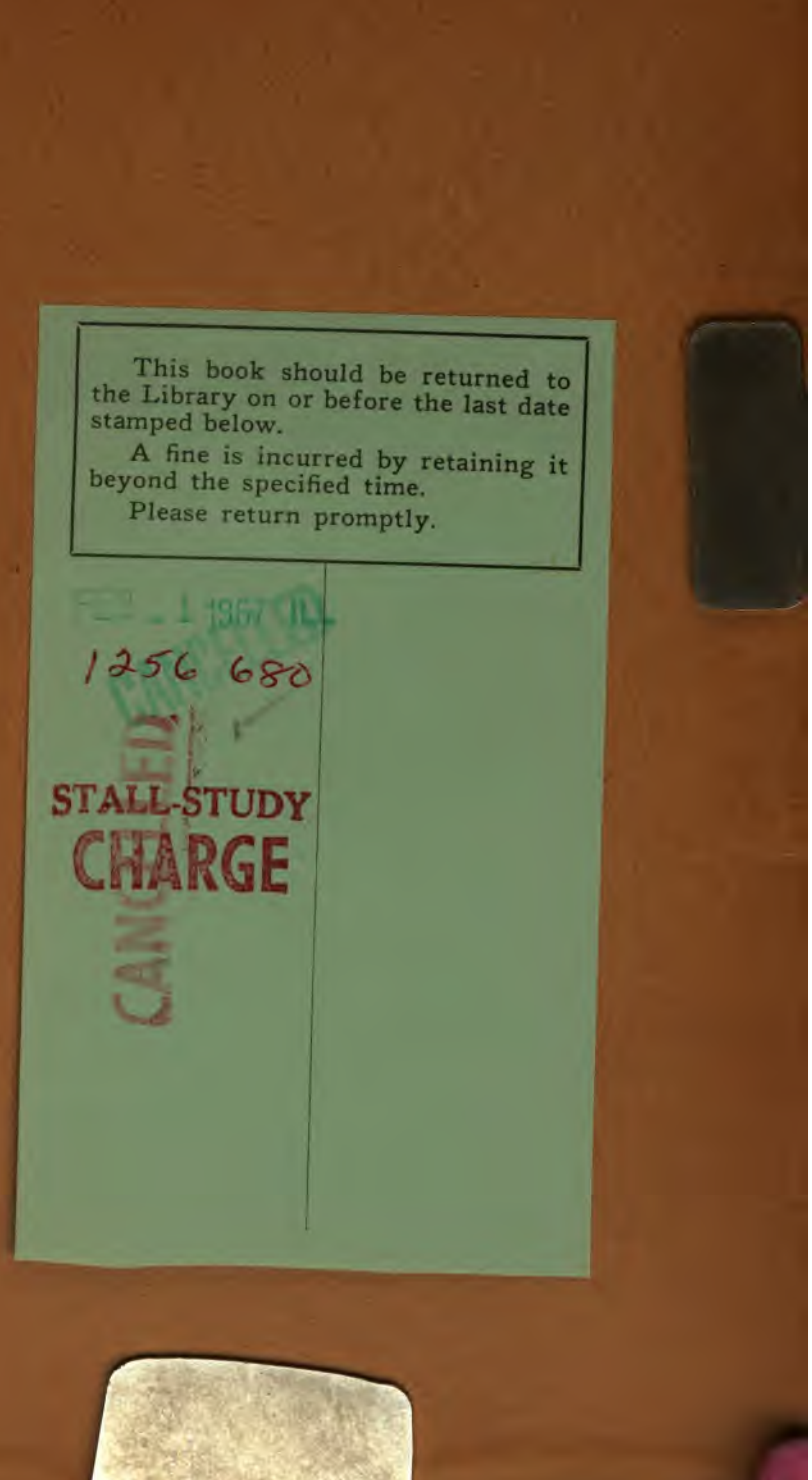
Die Ansicht von Benedicks[1]), daß der Ferrit der Eisensorten mit über 0,5% Gesamtkohlenstoff etwas Kohlenstoff (0,27%) in Lösung halten könnte, kann wohl als ausreichende Erklärung der Erscheinung für die von ihm untersuchten Stahlsorten gelten, genügt aber nicht, um die Ursachen der großen

---

1) Recherches physiques et physico-chimiques sur l'acier au carbone. A. Felix, Leipzig.

Verluste an Kohlenstoff beim Roheisen auch nur einigermaßen plausibel zu machen.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dipl. Ing. Paul Oberhoffer, besonders aber meinem Mitarbeiter Herrn Dipl. Ing. Paul Goerens für ihre aufopferungsvolle Mithilfe bei vorliegender Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.



This book should be returned to the Library on or before the last date stamped below.
A fine is incurred by retaining it beyond the specified time.
Please return promptly.
1256 680
STALL-STUDY
CHARGE
CANCELLED